
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXXIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1862.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XLVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1862.

Inhaltsanzeige des CXXIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIII. Bandes erstes Heft.

Zur Kenntnifs der metallhaltigen Ammoniumderivate;

von *Hugo Schiff.*

Bei der Formulirung der Verbindungen, welche das Ammoniak mit verschiedenen Metalloxyden und Metallsalzen zu bilden vermag, hat man sich namentlich von zwei Ansichten leiten lassen : die in den Lehrbüchern von Gmelin und Otto durchgeführte und in den letzteren Jahren von Claus vertheidigte Ansicht, es seien hier die Oxyde und Salze mit einem dem gewöhnlich als Alkali wirkenden Ammoniak gegensätzlichen passiven Ammoniak verbunden; die zweite und allgemeiner adoptirte Ansicht, welche in diesen Verbindungen ein dem Ammonium vergleichbares metallhaltiges Radical annimmt. Die erstere Ansicht hat Claus in seiner „Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854" und später im XCVIII. Bde. S. 317 dieser Annalen ausführlicher beleuchtet, während die Ammoniumtheorie aufser der gewöhnlich angenommenen Form noch von Weltzien (diese Annalen XCVII, 19 und C, 108) in eigenthümlicher Weise durchgeführt wurde.

Die erweiterten Kenntnisse der Amidverbindungen der organischen Chemie und das Interesse, welches einige anorganische Amidverbindungen in letzter Zeit erregt haben, lassen

die Frage, wie man die Constitution dieser Verbindungen nach dem jetzigen Standpunkte wohl am zweckmäfsigsten auszudrücken habe, aufs Neue hervortreten. Zur Wiederaufnahme dieser Frage müssen wir, an den alten Faden anknüpfend, die erwähnten Abhandlungen von Claus und Weltzien einer ganz objectiven Besprechung unterwerfen, wobei sowohl auf das wissenschaftlich Berechtigte, als auch auf das Widersprechende, welches in beiden Ansichten enthalten ist, hingewiesen werden soll.

Ob wir aus den Körpern, welche uns zur Bildung einer chemischen Verbindung dienen, oder welche wir als Zersetzungsproducte von solchen erhalten, auch zu schliefsen berechtigt sind, dafs diese Körper als solche in den Verbindungen enthalten sind, wollen wir hier nicht näher erörtern *). Claus scheint zu denjenigen Chemikern zu gehören, welche diese Frage bejahen, und demzufolge betrachtet er auch in jenen Amidverbindungen das Ammoniak als solches mit den Oxyden und Salzen enger verbunden. Claus giebt aber zugleich zu, dafs das Ammoniak in den Metallaminen in einem anderen Zustande enthalten sei, als in den Ammoniaksalzen, und er findet den archimedischen festen Punkt, von welchem aus alle Schwierigkeit sich heben läfst, in der Annahme der *Paarung* und der *Passivität* des Ammoniaks. Wir stimmen Claus allerdings vollkommen darin bei, dafs die Annahme gepaarter Verbindungen „nichts der Wissenschaft Fremdartiges“ enthält, aber nur defshalb, weil wir in jener Annahme überhaupt nichts Wissenschaftliches zu erkennen vermögen. Jede chemische Verbindung ist eine gepaarte, d. h. eine solche, in welche die Constituenten unter wesentlicher Ver-

*) Wir verweisen in dieser Beziehung auf unsere „historisch-kritische Darstellung der Säurentheorie“ (Berner Mittheilungen, Nr. 464—467).

änderung ihrer Eigenschaften und Functionen eingegangen sind; aber eben weil jede es ist, sagt der Begriff der Paarung in einem besonderen Falle auch gar nichts aus.

Mit der Bezeichnung des Ammoniaks als passives will Claus „keinerlei theoretische Ansichten" verknüpfen, aber während er uns diefs versichert, während er vorgiebt, „besonderen Zustand" nur durch „passiv" *übersetzen* zu wollen, verknüpft er damit die rein theoretische Ansicht, es trete das Ammoniak „unter vollkommener Vernichtung seiner basischen Eigenschaften" in diese Verbindungen ein. Aber ist es uns denn nicht bekannt, dafs die Ammoniakbasen des Platins, Kobalts, Kupfers u. s. w. viel stärkere Basen sind als die Oxyde dieser Metalle, wissen wir nicht, dafs diese Basen die Epidermis angreifen ähnlich dem Kali, dafs die Kupferbase im Stande ist die Cellulose aufzulösen, dafs diese Basen Kohlensäure aus der Luft anziehen, und ist uns ein solches etwa von den Oxyden dieser Metalle bekannt? Angesichts solcher Verhältnisse ist wenigstens eine Passivität des Ammoniaks nicht im Entferntesten anzunehmen; viel eher wäre noch die Annahme zu rechtfertigen, dafs die basischen Eigenschaften der Metalle sich mit denjenigen des Ammoniaks vereinigt hätten, und eine solche Vereinigung würden wir unumwunden als ein Thatsächliches aussprechen, wenn wir nicht das so nahe liegende Mifsverständnifs einer Summation der basischen Eigenschaften zu fürchten hätten.

Was dem Claus'schen passiven Zustand eigentlich Bezeichnendes übrig bleibt, wäre vollkommen genügend durch „besonderen Zustand" ausgedrückt gewesen, und Weltzien hatte ein Recht, über den neuen Ausdruck den Stab zu brechen, denn so unschädlich wie Claus glaubt ist ein solcher Ausdruck gewifs nicht. Wie lange hat man nicht in dem durch oberflächliche Oxydation oder galvanische Polarisation hervorgebrachten Zustand des Eisens durch die Bezeichnung

als passiv eine substanzielle, unseren Forschungsmitteln nicht weiter zugängliche Veränderung des Eisens angedeutet geglaubt? Wie oft haben wir nicht gerade in der Chemie Gelegenheit, zu beobachten, dafs einzelne Bezeichnungen sich der freieren Entwicklung der Wissenschaft hinderlich in den Weg stellen? — Der Begriff der Passivität wird sich überhaupt niemals in der Chemie einbürgern können, denn ein jeder Theil einer Verbindung ist von Einflufs auf die Eigenschaften und Functionen des ganzen Complexes, und bei dem Eintritt in chemische Processe wird nie ein Theil unwirksam sein, sondern die Verbindung wird stets als ein Ganzes auf ein anderes Ganzes wirken. Aber auch nur als wirkende, als active Substanz, ist ein Körper Gegenstand der chemischen Forschung. Bewegungserscheinungen, welche sich lediglich auf Beziehungen zu Raum und Zeit zurückführen lassen, beschäftigen den Physiker; der Chemiker beschäftigt sich mit den Bewegungserscheinungen nur insofern, als dieselben mit einer substanziellen Veränderung des Körpers selbst verbunden sind. Wenn der geniale Laurent einmal eine gewisse Richtung dadurch zu ridicülisiren suchte, dafs er die Chemie erklärte als „la science des corps, qui n'existent *pas*", so können wir daraus mit einer geringen Abänderung den mehr der Wahrheit sich nähernden Satz sublimiren: la chimie est la science des corps, qui n'existent *plus*, und so bewahrheitet es sich denn auch hier wie so oft: Du sublime au ridicule il n'y a qu'un „*pas.*"

Es war Claus' Absicht, Formeln für die Zusammensetzung der ammoniakalischen Metallbasen zu geben, und das hat er in der That gethan. Wenn Weltzien (C, 108) sagt:

„Der gröfste Theil der Chemiker wird wohl mit mir der Meinung sein, dafs die schon von L. Gmelin gebrauchten und von Claus wieder vorgeführten Formeln für die s. g. Ammoniakverbindungen der Metalle der Ausdruck ihrer Zusammensetzung *nicht* sind"

so wird der gröfste Theil der Chemiker diesem Ausspruch wohl widersprechen müssen; denn wenn die Claus'schen Formeln:

$3\,NH_3, Co_2Cl_3$; $5\,NH_3, Jr_2Cl_3$; $2\,NH_3, CuCl$ u. s. w.

keine Zusammensetzungsformeln sind, so wissen wir überhaupt nicht, was dieselben eigentlich aussagen sollen. Das gerade ist das ganze Verdienst dieser Formeln, dafs sie ohne weitere theoretische Anschauung die Art der *Zusammensetzung* angeben. Diese Formeln sind rein empirische und mit denselben nimmt das Forschen über die Art der „Zusammengesetztseins" erst seinen Anfang. Claus hätte nicht nur Fremy und Otto und Gmelin als Anhänger seiner Bezeichnung aufzuführen brauchen, er hätte mit Recht alle Chemiker für eine Bezeichnuug in Anspruch nehmen dürfen; denn wer ihr widerspricht, der leugnet ein auf dem Wege der Forschung als unumstöfslich Anerkanntes.

Sollen wir aber bei dem blofs empirischen Ausdrucke stehen bleiben, sollen wir nicht versuchen, die merkwürdigen Eigenschaften dieser Verbindungen auch in der Bezeichnung anzudeuten? Wir wollen hier wiederum auf die Untersuchung über den Werth sog. rationeller Formeln Verzicht leisten und uns nur gegen die öfters ausgesprochene Ansicht verwahren, als ob unsere rationellen Formeln irgend etwas erklärten. Es enthalten diese Formeln weiter nichts, als eine Aussage über gewisse Umsetzungen, Zusammensetzungen und Zerlegungen, aber durchaus keine Erklärung dieser Erscheinungen. Wir erklären eine Naturerscheinung, indem wir dieselbe einer Reihe bereits bekannter Erscheinungen von allgemeinerer Tragweite einordnen; ein solches wird aber durch eine rationelle chemische Formel nicht gestattet. Eine rationelle Formel giebt uns keine Anleitung, wie wir einen chemischen Vorgang auf einen electrischen oder calorischen oder mechanischen u. s. w. zurückführen können, sie giebt uns nur den Ausdruck für eine Erscheinung in anderen, dem

gleichen Gebiete angehörigen Erscheinungen. Ein Franzose wird sich keine Vorstellung von dem Werthe eines englischen Geldstücks machen können, wenn man ihm sagt, es seien darin 20 Schillinge oder 240 Pence oder 10 Schillinge und 120 P. enthalten; aber er wird diefs sogleich können, wenn man ihm den Werth in Francs und Centimes angiebt. — Die Bildung von Concretionen in der Harnblase wird nicht erklärt durch die von den Aelteren angenommene steinerzeugende Kraft, denn dieser Ausdruck enthält nur eine einem gewissen physiologischen Zustande entnommene Abstraction; aber sie wird für den Physiologen erklärt, wenn er im Stande ist, die steinerzeugende Kraft etwa in einer chemischen Veränderung des Blasensecrets aufzufinden; es ist dann die physiologische Erscheinung in eine Reihe bekannter chemischer Erscheinungen eingeordnet. Dafs der Chemiker selbst nicht weifs, warum die Phosphate in der alkalischen, die Urate in der stark sauren Flüssigkeit unlöslich sind, ist eine Aufforderung für ihn, die Erklärung dieser Thatsachen wiederum auf eine Reihe anderer, etwa physikalischer Erscheinungen zurückzuführen.

Wir leugnen also, dafs unsere rationellen Formeln irgend einen chemischen Vorgang erklären, und verlangen nur, dafs dieselben einzelne Beziehungen zur Veranschaulichung bringen. Letzteres Postulat führt uns aber für die in Rede stehenden Verbindungen nothwendig auf die Ammoniumtheorie. Wir sehen, dafs schwache Basen der anorganischen und nichtbasische Complexe der organischen Chemie in Verbindung mit Ammoniak stark basische Körper liefern, in welchen namentlich die Eigenschaften des Ammoniaks hervortreten; wir finden aber auch, dafs das in diese Verbindungen eingetretene Ammoniak selbst eine Veränderung erlitten hat, und der einfachste Ausdruck für diese Verhältnisse ist die Annahme, dafs die schwache Basis sich mit dem Am-

moniak zu einem ammoniumähnlichen Körper, zu einem s. g. Ammoniummolecül vereinigt habe. Es ist diefs im Grunde dieselbe Annahme, welche Berzelius schon vor einem halben Jahrhundert für die Wasserstoffsalze der betreffenden Säuren gemacht hat und welche von den Chemikern fast allgemein angenommen ist. Für eine solche Vereinigung der beiden basischen Körper zu einem einzigen basischen Complex spricht auch der Umstand, dafs die Basicität der Verbindung nie gröfser ist, als die des in derselben enthaltenen Metalles; in den meisten Fällen ist sie sogar die gleiche, und wir haben dann dasselbe Verhältnifs wie bei der Bildung combinirter Säuren, wo ebenfalls ein oder mehrere Aequivalente einer einbasischen Säure ohne Erhöhung der Basicität eintreten kann. Die Gleichungen :

$$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

$$\left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7H_5\Theta\\Cu\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7H_5\Theta\\NH_3Cu\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

deuten uns den ähnlichen Erfolg, wenn auch nicht gleicher, so doch vergleichbarer Reactionen an. — Angesichts der eingetretenen auffallenden Veränderungen sind wir indessen durchaus nicht berechtigt, aus der in den meisten Fällen gleichbleibenden Basicität zu schliefsen, dafs dieselbe von dem Metalle allein abhängig sei. Einzelne wohlbegründete Fälle einer geringeren Basicität, wie solches z. B. bei den Kobaltbasen vorkommt, genügen, eine solche Annahme unhaltbar erscheinen zu lassen.

Die Basicität zusammengesetzter Radicale wird sich überhaupt nicht aus einem Bestandtheil allein ableiten lassen, und wenn auch bei den ammoniakalischen Metallbasen der Basicität des Metalls ein Einflufs auf die Anzahl typischer Ammoniumäquivalente nicht abzusprechen ist, so sind hier doch gewifs auch noch andere Einflüsse zu berücksichtigen. Wird bei der Bildung des Metallamins nur eine der Basicität

des Metalls entsprechende Anzahl von Ammoniakäquivalenten aufgenommen, so wird die Formulirung der Verbindung nach der Ammoniumtheorie eine sehr einfache, indem wir nur Substitution des Wasserstoffs durch Metall innerhalb des Ammoniums anzunehmen haben. Ein verwickelterer Fall ist aber derjenige, bei welchem mehr Ammoniakäquivalente in die Verbindung eintreten; in solchen Fällen müssen die überschüssigen Aequivalente innerhalb des typischen Moleculs angenommen werden, und nach dem Vorgang Hofmann's nimmt man gewöhnlich an, dafs dieselben mit Wasserstoff zu Ammonium verbunden, den Wasserstoff innerhalb des Typus vertreten. Diese Annahme war es namentlich, welche manche Chemiker von einer consequenten Durchführung der Ammoniumtheorie abhielt, obwohl diese Annahme eigentlich in sich nichts Widersprechendes enthält.

Den Einwurf, dafs durch eine solche Substitution das Ganze dem Theil gleichgesetzt würde, hat man wohl nie im Ernste gemacht, denn eine noch bestehende chemische Verbindung ist als eine Mischung aufzufassen, in welcher auch das kleinste Theilchen dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Ganze; redet man in einem anderen Sinne von einem Theil, so setzt man dabei das Ganze als nicht mehr existirend voraus. Aufserdem würde sich ein solcher Einwurf gegen sehr viele chemische Verbindungen vorbringen lassen, so gegen alle zusammengesetzte Radicale, von denen einzelne Componenten ja auch den gleichen chemischen Wirkungswerth haben, wie das ganze Radical. Es würde dieser Einwurf also eine grofse Anzahl dem Chemiker ganz geläufiger Erscheinungen treffen, und es hebt sich derselbe vollkommen, wenn wir der atomistischen Hypothese entsagen, und das Compositum als ein von den Componenten völlig und fundamental Verschiedenes betrachten, d. h. wenn wir diese nicht mehr als *solche* in jenem existirend annehmen.

Uebrigens kann man doch dem Ammonium, als zusammengesetztem basischem Radical, die so vielen anderen, für sich ebenfalls nicht darstellbaren, aber weit schwächer basischen Radicalen zuerkannten Eigenschaften nicht absprechen, und noch weit weniger kann man ihm diese Eigenschaften in einzelnen Fällen zu-, in anderen aber absprechen. So wissen wir, dafs das Ammonium ebenso wie andere zusammengesetzte Radicale, aber auch ebenso wie das isomorphe und chemisch ganz analoge Kalium den Wasserstoff in den s. g. Säurehydraten vertreten kann; warum sollten wir denn dem Ammonium die Substitutionsfähigkeit in den ammoniakalischen Basen absprechen, da wir diefs doch bei den anderen Radicalen nicht thun? Betrachten wir denn das Kaliumamid und das Stickstoffkalium nicht analog dem Ammoniak $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ als $N\left\{\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right.$ und als $N\left\{\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right.$?

In verschiedenen Reihen organischer Verbindungen suchen wir einzelne Beziehungen durch Formeln wie die folgenden:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}C(CH_3)O\\H\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}C(CH_3)O\\CH_3\end{matrix}\right\}\text{ u. s. w.}$$

zur Anschauung zu bringen, und sollten wir denn ebenso verfahren, wie es öfters im Leben vorkommt, dafs wir den jüngeren erzogenen und gehätschelten Gliedern der Radicalgeschwisterschaft Rechte zugestehen, welche wir dem ältesten der Geschwister, dem Ammonium, versagen? Es wäre eine im höchsten Grade stiefmütterliche Behandlung, wenn wir die ganz ähnlichen Erfolge, welche wir mittelst der Chlorverbindung eines Alkoholradicals oder des Ammoniumradicals erzielen, in unserer Zeichensprache nicht auch in ganz ähnlicher Weise andeuten wollten. Und mehr als eine solche Andeutung eines Erfolges soll es ja gar nicht sein;

wir denken ja gar nicht daran, dafs innerhalb der in Ruhe beharrenden Verbindung wirklich eine solche Anordnung stattfinde, wir glauben ja nur aus solchen Andeutungen vermuthen zu können, dafs im Falle einer Revolution sich einzelne Glieder zu dieser oder jener Partei schlagen möchten. Neben einer solchen Auffassungsweise kann Claus und seine Anhänger ganz ohne weitere Clauseln neben seinen Zusammensetzungsformeln auch die Ammoniumformeln adoptiren, wie denn wir den Claus-Otto'schen Formeln ihre wissenschaftliche Berechtigung durchaus nicht abzustreiten geneigt waren.

In wesentlich anderer Weise *) hat Weltzien die Ammoniumtheorie durchzuführen gesucht, welcher eine gröfsere Anzahl einschlagender Verbindungen dadurch übersichtlich anzuordnen geglaubt hat, dafs er die Verbindungen aufser auf die gewöhnlichen Ammoniumderivate auch noch auf solche von idealer Zusammensetzung bezieht, so namentlich auf Verbindungen von zwei Aequivalenten Ammoniumoxyd mit einem und mit drei Aeq. Säure, welche er manchen Metalloxydul- und Sesquioxydsalzen entsprechend annimmt, wozu aber noch die Annahme kommt, dafs *verschiedene* Ammoniummolecule zur Bildung dieser Oxyde dienen können. Die Weltzien'sche Auffassung ist eine durchaus neue, und wir wollen ihr im oben angedeuteten Sinne gewifs nicht entgegentreten, aber wir dürfen uns auch nicht verbergen, dafs sie einige theoretisch nicht wohl annehmbare Anschauungen einschliefst und dafs eine Nöthigung zu derselben nicht vorliegt.

Die Annahme von Ammoniummoleculen ist eine Theorie, und wir können uns zu derselben nur insoweit berechtigt erklären, als wir nur das für das Ammonium Erkannte auch auf die ammoniakalischen Basen anwenden. Gehen wir hier-

---

*) Vgl den Nachtrag zu dieser Abhandlung. D. R.

von ab, so verlieren wir den Boden unter den Füfsen; wir wenden dann ein Bekanntes und ein Unbekanntes an, erklären aber zu gleicher Zeit, dafs das Bekannte erst dann ausreichende Anwendung finden könne, wenn es eine dem Unbekannten gerade entsprechende Modification erlitten habe, und wir würden in solchen Fällen gegenseitig immer so lange modificiren können, bis eine dem Theoretiker genügende dem Beurtheiler aber desto ungenügendere Uebereinstimmung erzielt ist. Taurus draconem genuit et taurum draco! — Aber Weltzien begnügte sich nicht damit, einer theoretischen Anschauung eine zweite aufzupflanzen, er pflanzt beiden noch eine gemeinschaftliche dritte auf, indem er annimmt, dafs in dem Metall der hypothetischen Ammoniumoxydul- und Sesquioxydsalze zwei verschiedene Metallhälften enthalten sein können, welche in öfteren Fällen wiederum aus ammoniumsubstituirten Ammoniummoleculen bestehen. Metalloxydule M_2O und Sesquioxyde M_2O_3 mit zwei verschiedenen Metallen sind uns aber nicht bekannt, denn die natürlich vorkommenden oder künstlich darstellbaren isomorphen Mischungen könen mit den von Weltzien als möglich erachteten Combinationen nicht verglichen werden. Indem aber Behufs Erfindung neuer möglicher Molecule M_2O und M_2O_3 die Metalläquivalente zertheilt werden, vergifst man das für die wirklich vorhandenen Verbindungen dieser Art Wesentliche, das ihre ganze Verschiedenheit von anderen Oxyden Bedingende, dafs sie nämlich nicht 2M, sondern, wie diefs Berzelius schon in der Bezeichnung angedeutet hat, $\bar{M}$ als ein untheilbares Ganzes enthalten, dafs die Basicität von $\bar{M}$ nicht aus derjenigen von M abgeleitet werden kann; denn bekanntlich ist ein solches Radical $\bar{M}$ nur in den wenigsten Fällen zweibasisch, in den meisten Fällen aber ein- oder dreibasisch. Will indessen Weltzien eine gänzliche Zerstörung des Salzmoleculs annehmen, so ist diefs eine Hypo-

these, welche der Erfahrung insofern widerspricht, als wir in vielen Fällen in den entstehenden Ammoniummoleculen noch ganz deutlich Eigenschaften nachzuweisen vermögen, welche den Verbindungen des als ein Untheilbares functionirenden Radicals M zukommen, Eigenschaften, welche wir in den aus den Salzen des Radicals M hervorgehenden ammoniakalischen Verbindungen vermissen.

Die Weltzien'sche Auffassungsweise kann vielleicht später ein schätzbares Anordnungsmittel darbieten, vorerst aber kann sie auf grofse Abwege führen. Warum sollte man nicht noch Ammoniumoxyde von noch anderer Zusammensetzung erfinden, warum sollten in den Theilmoleculen nicht wieder substituirte Ammonium substituirend eintreten können? Warum sollte die Substitution durch Phosphonium, Arsonium und Stibonium nicht noch weitere unabsehbare Complicationen und Verbindungen von Complicationen erlauben? Wahre Gesetzmäfsigkeit in den Naturerscheinungen ist nur da, wo das *Gesetz* ein gewisses *Mafs* hat, wo es in gewisse Grenzen eingeschlossen ist, aber Weltzien's Formelarchitectur erlaubt uns ins Unendliche fortzubauen, und wie schön könnte sich dann zuletzt die ganze organische Natur in ein pflanzliches und ein thierisches Ammoniummolecul auflösen, welche sich es auf der Erde sauer werden liefsen und also hier ihr gemeinschaftliches Säureradical besitzen würden. Es wäre diese Hypothese eine wahre Fundgrube für diejenigen Gelehrten gewesen, welche die ganze Natur aus ihrer Philosophie zu construiren suchten, während ihre Philosophie doch alles Natürlichen baar war.

Die Weltzien'sche Auffassung war hauptsächlich durch diejenigen Ammoniummolecule hervorgerufen, welche mehr Ammoniakäquivalente enthalten, als der Basicität des betreffenden Metalls entspricht; er mufste zur Stütze seiner Hypothese aufser den gewöhnlichen Annahmen der Am-

moniumtheorie noch die besprochenen hypothetischen und unwahrscheinlichen Voraussetzungen machen, und wenn wir im Stande sind, mit der gewöhnlichen Ammoniumtheorie allein diese Verbindungen übersichtlich anzuordnen, so wird man den obigen Ausspruch zugeben, dafs eine Nöthigung zur Annahme dieser verwickelteren Auffassung nicht vorliegt. Die Durchführung unserer Ansicht beruht wesentlich auf dem schon früher mehrmals ausgesprochenen Grundsatze, dafs man eine Einheit der Naturbetrachtung zu erstreben habe und dafs man das in den labileren Verhältnissen organischer Verbindungen mit Leichtigkeit Erkennbare auch folgerichtig auf die stabileren Verhältnisse anorganischer Körper anwenden müsse. Wir zeigten bereits vor fünf Jahren an den der Phosphorsäure entsprechenden Amidverbindungen (diese Annalen Bd. CI, S. 299), dafs die Annahmen, welche bei den Amiden organischer Säureradicale eine so leichte Uebersicht gestatten, auch in der anorganischen Chemie anwendbar seien, dafs man namentlich auch hier in der Zurückführung auf einen multiplen Ammoniaktypus ein schätzbares Anordnungsmaterial gewinne. Die Ammoniummolecule der Metalle hat man bisher immer nur auf den einfachen Typus zurückzuführen gesucht; nachdem wir aber jetzt in der organischen Chemie polyatome basische Ammoniummolecule kennen gelernt haben, dürfen wir ein Gleiches wohl auch in die anorganische Chemie einführen. Wir beziehen also die Metallamine auf den monoatomen NH_3–, diatomen N_2H_6– und triatomen N_3H_9– Typus, wobei wir wie in der organischen Chemie annehmen, dafs die mehrbasischen Radicale auch mono- und respective ditype Verbindungen zu bilden vermögen. Für die mehrsäurigen Metallamine nehmen wir die Möglichkeit der Bildung mehrerer Reihen von Salzen an, und wir bemerken auch hier, dafs die Anzahl leicht durch Säureradicale vertretbarer Wasserstoffäquivalente nicht immer dem Typus

(der Atomicität) der Verbindung entsprechend ist. Wir verlangen endlich, dafs die ein- oder mehrbasischen Metalläquivalente M so lange als ein Untheilbares in den ammoniakalischen Verbindungen angenommen werden, als nicht thatsächliche Veränderungen, wie z. B. Oxydationen oder Desoxydationen, eintreten. Es gehen derartige Veränderungen, wie die Thatsachen lehren, bei den Metallaminen allmälig vor sich, und wir sind daher zu der Annahme berechtigt, dafs Zwischenglieder von intermediärer Basicität entstehen können. So absorbiren die ammoniakalischen Lösungen von Platin- oder Kobalt-Oxydulsalzen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und bilden Verbindungen, welche aber einer weiteren Oxydation fähig sind:

$\overset{\prime}{\mathrm{Pt}}\overset{\prime}{\mathrm{Pt}}\Theta$;	$(\overset{\prime\prime}{\mathrm{Pt}}\Theta)$;	$\overset{\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Pt}}$
$\overset{\prime}{\mathrm{Co}}\overset{\prime}{\mathrm{Co}}\Theta$	$(\overset{\prime}{\mathrm{Co}}\Theta)$;	$\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Co}}$

Wir haben auf ähnliche Verhältnisse gelegentlich der Untersuchung verschiedener Wismuthverbindungen (diese Annalen Bd. CXIX, 346) aufmerksam gemacht und es finden sich dieselben auch sonst nicht selten. Wir haben z. B.

$\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}$;	$(\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}\Theta)$;	$(\overset{\prime}{\mathrm{P}}\Theta_2)$
$\overset{\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{C}}$;	$(\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}\Theta)$;	
$\overset{\mathrm{VI}}{\mathrm{C}_2}$;	$(\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_2}\Theta_2)$; u. s. w.	

Die Bestrebungen, die Basicität zusammengesetzter Radicale aus ihren Componenten abzuleiten, haben diese Verhältnisse dem Chemiker in den letzten Jahren sehr geläufig gemacht. Uebrigens ist die Annahme solcher intermediärer Radicale in den Metallaminen keineswegs neu; sie wurde schon früher von Kolbe, wenn auch von ganz anderem Standpunkte aus, zur Formulirung der Platinbasen in Anwendung gebracht.

Ehe wir die im Vorhergehenden aufgestellten Sätze auf die Formulirung der Metallamine anwenden, haben wir noch wenige Worte bezüglich der befolgten Nomenclatur einzuschalten. Die Nomenclatur stand in der Chemie von jeher in enger Beziehung zu der Auffassungsweise und übte sogar einen nicht unbedeutenden Einflufs auf dieselbe aus. Wir wollen hier durchaus keine fundamental neue Bezeichnungsweise für diese Verbindungen schaffen. So wie wir die in anderen Verhältnissen erkannten Thatsachen auf die Formulirung anwenden, so wollen wir auch suchen aus dem bereits vorhandenen Material eine passende Nomenclatur nicht zu erfinden, sondern einfach nur zusammenzusetzen. Sehr häufig haben wir bei demselben Metall zwei Reihen ammoniakalischer Verbindungen, welche der Oxydulfunction und Oxydfunction des Metalles entsprechen. Gerhardt hat in dieser Beziehung für die Platinbasen die Bezeichnung Platosamin und Platinamin vorgeschlagen, und wir behalten diese Nomenclatur insofern bei, als wir die Endigungen, mit welchen man in den romanischen Sprachen die Differenz der Oxyde selbst bezeichnet, nämlich —osum und —icum als Mittelsylbe zwischen den Metallnamen und das angehängte Ammonium eintreten lassen. Um aber die Namen weniger schleppend erscheinen zu lassen, machen wir den Vorschlag, statt Ammonium nur —onium an die Mittelsylbe anzuhängen. Bei den oben besprochenen Uebergangsgliedern lassen wir die Mittelsylbe ganz weg und hängen dagegen vorn das schon von Fremy dafür gebrauchte Oxy— an. Wir würden also die Verbindungen :

$$N \left\{ \begin{matrix} Co \\ H_8 \end{matrix} \right. \qquad N_2 \left\{ \begin{matrix} (\overset{\prime}{\text{Ɵo}}\text{Ɵ}) \\ H_7 \end{matrix} \right. \qquad N_3 \left\{ \begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{\text{Ɵo}} \\ H_9 \end{matrix} \right.$$

als : Kobaltosonium, Oxykobaltonium und Kobalticonium bezeichnen. Den Eintritt von einem oder mehreren Aequivalenten Ammonium an die Stelle des Wasserstoffs deuten wir

durch die ebenfalls schon im Gebrauch befindliche Vorsylbe Amian, welcher wir nach Bedürfnifs noch das griechische Zahlwort beifügen. In den Formeln selbst bezeichnen wir NH_4 durch Am. — Die beiden Kobaltbasen

$$N\begin{cases}Co\\Am_2\\H\end{cases} \quad \text{und} \quad N_3\begin{cases}\bar{C}o\\Am\\H_3\end{cases}$$

wären hiernach als : Diamikobaltosonium und Amikobalticonium zu bezeichnen; den beiden Kupferbasen :

$$N\begin{cases}\bar{C}u\\Am\\H_2\end{cases} \quad \text{und} \quad N\begin{cases}Cu\\Am_2\\H\end{cases}$$

würden die Namen : Amicuprosonium und Diamicupriconium zukommen.

Die metallhaltigen Amidverbindungen lassen sich nun übersichtlich auf das folgende Thema zurückführen.

A. *Metallamide.*

Ammoniake, worin Wasserstoff durch Metall (M) vertreten ist.

1) ***Monotype Metallamide*** (Monamide).

a) $N\begin{cases}M\\H_2\end{cases}$ primäre. b) $N\begin{cases}M_2\\H\end{cases}$ secundäre. c) NM_3 tertiäre.

Kaliumamid.
Natriumamid.

Stickstoffmetalle :
NK_3—NHg_3—NPt_3 Reiset.
$N\bar{C}u_3$—Schrötter.
NUr_3 Uhrlaub,
$N\overset{'''}{\bar{C}r}$ Ufer.
$N\overset{'''}{Au}$? Knallgold.
NAg_3? Knallsilber.

2) ***Ditype Metallamide*** (***Diamide***).

a) primäre $N_2\begin{cases}\overset{''}{M}\\H_4\end{cases}$:

b) secundäre $N_2\begin{cases}\overset{''}{M}\\\overset{''}{M}\\H_2\end{cases}$: $N_2\overset{''}{W}o_2H_2$. Wolframnitretamid Wöhler [1])
$N_2\overset{''}{Ti}_2H_2$. Stickstofftitan Wöhler. [2])

c) tertiäre $N_2\overset{''}{M}_3$: $N_2\overset{''}{Ti}_3$ Wöhler.

B. *Metallamine.*

Ammonium (resp. Ammoniumsalze), worin Wasserstoff durch Metall vertreten ist.

1) ***Monotype Metallamine (Monamine).***

a) primäre $N\left\{\begin{matrix}M\\H_3\end{matrix}\right., X$ (X = Säurebestandtheil).

In den bis jetzt bekannten Verbindungen ist M = Zn, Cd, Pb, Fe (= 28), Cu, Ag, Hg, ~~Hg~~, Pt, Pd, Ir.

b) secundäre $N\left\{\begin{matrix}M_2\\H_2\end{matrix}\right., X$ worin M = Hg und ~~Hg~~.

c) tertiäre NM_3H, X und
d) quaternäre NM_4, X } ebenfalls M = Hg und ~~Hg~~.

2) ***Ditype Metallamine (Diamine).***

Wir kennen nur die primären :

$N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{Sn}\\H_6\end{matrix}\right\}Cl_2$ $N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{Ti}\\H_6\end{matrix}\right\}Cl_2$ und $N_2\left\{\begin{matrix}(\overline{Pt}\overline{O})''\\H_6\end{matrix}\right\}X_2$.

Letzteres ist die von Kolbe in seinen Oxyplatammoniumsalzen (Gerhardt's Platinaminsalzen) angenommene Basis.

3) ***Tritype Metallamine (Triamine).***

Wir kennen ebenfalls nur primäre Formen $N_3\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{M}\\H_9\end{matrix}\right., X_3$, worin $\overset{'''}{M}$ = ~~Al~~, ~~Co~~, As, Bi und Ir.

C. *Amimetallamine.*

Metallamine, in welchen Wasserstoff durch Ammonium vertreten ist.

1) ***Monamine.***

a) Amimetallamine $N\left\{\begin{matrix}M\\Am,\ X,\\H_2\end{matrix}\right.$ worin M = Mn, Ni, Zn, Cd, Sn, Cu, ~~Cu~~, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru, Os.

b) Diamimetallamine $N\left\{\begin{matrix}M\\Am_2,\ X,\\H\end{matrix}\right.$ worin M = Ca, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Ag.

c) Triamimetallamine $N\left\{\begin{matrix}M\\Am_3\end{matrix}\right., X$, worin M = Sr und Ca.

2) ***Diamine.***

Hierher zählen nur die beiden Verbindungen :

$N_2\left\{\begin{matrix}(\overline{Pt}\overline{O})''\\Am_2,\ X_2.\\H_4\end{matrix}\right.$ Kolbe's Amioxyplatammonium. Gerhardt's Diplatinamin. Basis der sog. Gros'schen und Raewsky'schen Salze.

$N_2\left\{\begin{matrix}(\overline{Co}\overset{'}{o}\overline{O})\\Am_2,\ X_2.\\H_4\end{matrix}\right.$ Amioxykobaltonium. Fremy's Oxykobaltiak.

3) *Triamine.*

a) Amimetallamine $N_3(\overset{'''}{M}AmH_8)X_3$ bei $\overset{'''}{Co}$ und $\overset{'''}{Cr}$

b) Diamimetallamine $N_3(\overset{'''}{M}Am_2H_7)X_3$ bei $\overset{'''}{Co}$, $\overset{'''}{Ir}$ und $\overset{'''}{Ro}$

c) Triamimetallamine $N_3(\overset{'''}{M}Am_3H_6)X_3$ bei $\overset{'''}{Co}$.

Die Abtrennung der Amimetallamine von den Metallaminen ist streng genommen nicht gerechtfertigt und es wurde dieselbe nur der leichteren Uebersichtlichkeit wegen vorgenommen. Läfst man sich einmal in's Systematisiren ein, dann ist's in der That „so schwer den falschen Weg zu meiden.“

1. Dem bei der Einwirkung von Ammoniak auf Wolframchlorid neben Salmiak entstehenden Wolframnitretamid giebt Wöhler die Formel $NH_2W + 2\,WN = N_3W_3H_2$. Es müfste also nach der Gleichung :

$$W_3Cl_6 + 9\ NH_3 = W_3N_3H_2 + 6\ NH_4Cl + H \text{ entstehen.}$$

$1^1/_2$ Molecul.

Die viel einfachere Gleichung :

$$W_2Cl_4 + 6\,NH_3 = W_2N_2H_2 + 4\,NH_4Cl$$

führt zu einem Amid, welches in seiner Zusammensetzung nicht von den Analysen abweicht.

2. Wöhler's Stickstofftitan TiN habe ich, ebenfalls mit den Analysen wesentlich übereinstimmend, als $Ti_2N_2H_2$ aufgeführt, weil die einfache Bildungsgleichung $Ti_2\Theta_2 + 2\,NH_3 = 2\,H_2\Theta + Ti_2N_2H_2$ eher für letztere Formel spricht.

Kobaltbasen.

Die zahlreichen Arbeiten verschiedener Forscher über die ammoniakalischen Verbindungen der Kobaltsalze haben uns ein schätzbares Material kennen gelernt, aber sie haben uns bis heute noch keinen Aufschlufs über die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Kobaltbasen geben können; mit überraschender Einfachheit lassen sich indessen diese Verhältnisse darstellen, wenn wir auch in der anorganischen Chemie polytype Ammoniumderivate annehmen und überhaupt den Postulaten Genüge leisten, welche oben im theoretischen Theil besprochen wurden. Hiernach betrachte ich

Co = 29,5 als das Radical des Kobaltoxyduls, während ich im Oxyde Ɵo = 59 als ein untheilbares Ganzes annehmen. Die Verbindungen der Kobaltoxydulsalze mit 1, 2 und 3 Aeq. Ammoniak lassen sich hiernach auf die drei Ammoniummolecule:

$NCoH_3$ Kobaltosonium
$NCoAmH_2$ Amikobaltosonium und
$NCoAm_2H$ Diamikobaltosonium

zurückführen, eine Formulirung, welche schon früher von anderen Chemikern durchgeführt worden ist.

Es ist allen Chemikern bekannt, dafs die ammoniakalischen Lösungen der Salze dieser Basen an der Luft Sauerstoff absorbiren und hierbei neue, dem Kobaltoxyd entsprechende Basen entstehen, welche auf ein Aeq. Oxyd 3, 4, 5 und 6 Aeq. Ammoniak enthalten. Die genauere Kenntnifs derselben verdanken wir Fremy, Gibbs und Genth*); in der Untersuchung der letzteren Forscher waren es namentlich die auffallenden Verhältnisse der als Roseo- und Purpureo-Salze unterschiedenen Verbindungen, welche mich bereits vor fünf Jahren zu einer Versuchsreihe veranlafsten, deren Fortführung indessen damals durch besondere Verhältnisse verhindert wurde. Den theoretischen Ausgangspunkt für meine heutigen Untersuchungen bilden die von Künzel dargestellten Salze des Ammoniums $N_3\left\{\begin{matrix}Ɵo\\H_9\end{matrix}\right.$, Kobalticonium, von welchem die verschiedenen dem Kobaltoxyd entsprechenden Basen durch Substitution von Wasserstoff durch Ammonium abgeleitet werden können; es entspricht diese Base dem Ammonium $N\left\{\begin{matrix}Co\\H_3\end{matrix}\right.$ der Oxydulreihe.

Fremy's Oxykobaltiak (ich bezeichne es als Oxycobaltonium) ist als ein intermediäres Glied zu betrachten. Die

*) In Betreff der historischen und literarischen Nachweise beziehe ich mich auf die in einer vorläufigen Mittheilung (diese Annalen CXXI, 124) gegebenen Notizen.

Bildung von Kobaltoxyd aus dem Oxydul, welche in den ammoniakalischen Lösungen statthat, kann man sich als in zwei Acten stattfindend denken; der erste Act wäre die Vereinigung zweier Aequivalente (eines Moleculs) Oxydul zu $Co\Theta$, der zweite Act die weitere Oxydation dieser Gruppe. In letzterer ist der Substitutionswerth von $\overset{'''}{Co}$ zu $^2/_3$ durch das diatome $\overset{''}{\Theta}$ neutralisirt; wir haben also in $(Co'\Theta)$ ein monoatomes Radical und es bildet dasselbe ein ditypes und zweisäueriges Ammonium $N_2\left\{\begin{matrix}Co'\Theta\\Am_3\\H_4\end{matrix}\right.$, dessen Salze sich unter Abgabe von Ammoniak sehr leicht zu den tritypen Verbindungen höher oxidiren.

Das Nitrat dieser Base stellte ich auf die Weise dar, dafs ein weithalsiges Glas etwa zum Drittel mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt und unten in eine Spitze ausgezogene Röhrchen mit festem Kobaltnitrat mittelst Draht so an den Kork befestigt wurden, dafs die Spitzen der Röhren das Ammoniak gerade berührten. Zwei in den Kork eingebohrte Glasröhren erlaubten beständig, einen sehr langsamen Luftstrom durch den Apparat zu aspiriren. Das zerfliefsliche Kobaltnitrat gelangt allmählig in die Flüssigkeit und wird sofort in Oxysalz umgewandelt. Gröfsere Mengen von Nebenproducten werden durch den beschränkten Luftzutritt vermieden und ein grofser Theil des gebildeten Salzes kann endlich dadurch ausgeschieden werden, dafs man die mit Schnee umgebene grünlichbraune (gallenfarbene) Flüssigkeit mit Ammoniakgas sättigt.

Die Versuche, welche ich mit dem auf diese Weise dargestellten Salze vornahm, betrafen lediglich die Basicität der Verbindung. Es war zu versuchen, ob nicht doch noch ein drittes Säureäquivalent eingeführt werden könne, und

wenn nicht, ob nicht ein Theil der Säure zu eliminiren und so eine Reihe einsäuriger Salze zu erhalten wäre. Der Umstand, dafs die Oxysalze sich unter wässerigen Flüssigkeiten sehr leicht unter Sauerstoffentwicklung zersetzen, dafs sie ferner auch an der Luft sehr rasch verändert werden und daher einer mehrmaligen Wägung nicht zugänglich sind, stellte mir hier zuerst grofse Schwierigkeiten in den Weg. Die zufällig gemachte Erfahrung, dafs bei Winterkälte diese Zersetzung in wässerigen Flüssigkeiten entweder gar nicht, oder vielleicht nur äufserst langsam vor sich geht, führte mich zu folgender indirecter Methode, bei welcher auch die durch die Löslichkeit des Salzes bewirkte Schwierigkeit vollkommen umgangen war.

Zwei nicht gewogene Portionen wurden aus der ammoniakalischen Flüssigkeit herausgenommen, letztere durch Abwaschen mit wenig eiskaltem Wasser möglichst entfernt, das Salz oberflächlieh ausgeprefst und in einer Glasröhre mit 15CC. einer abgekühlten verdünnten Salpetersäure übergossen, von welcher 2CC. gerade 3CC. einer verdünnten Ammoniaklösung zur Sättigung bedurften. Die Röhre wurde derart geschlossen, dafs möglichst wenig Raum darin frei blieb, und das Ganze eine Woche lang im Eiswasser aufbewahrt. Beim Oeffnen der beiden Röhren war kein Gasdruck zu bemerken, und bei der Titrirung von je 10CC. des durch Lackmus gerötheten Röhreninhalts wurden je 14 bis 15CC. Ammoniak verbraucht. Es hatte hier also eine weitere Aufnahme von Säure nicht stattgefunden. Bei zwei anderen Salzportionen, welche auf gleiche Weise bei Luftabschlufs und niedriger Temperatur mit Ammoniak behandelt wurden, war ebenfalls eine Veränderung nicht nachzuweisen. Es sprechen also diese Versuche für die Annahme eines ditypen und zweisäurigen Ammoniums, dessen Salze aus den Diamikobaltosoniumsalzen nach der Gleichung :

$$4 \left.\begin{matrix} N(CoAm_2H) \\ X \end{matrix}\right\} \Theta + H_2\Theta + \Theta = 2 \left.\begin{matrix} N_2(Co\Theta.Am_3H_4) \\ X_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 + 2\,NH_3$$

entstehen.

Der Austritt von Ammoniak ist bereits früher beobachtet worden, und schon L. Gmelin hat nachgewiesen, dafs die Menge aufgenommenen Sauerstoffs obiger Formel entspricht.

Die wässerigen Lösungen der Oxysalze zersetzen sich sehr bald unter Entwicklung von Ammoniak und bedecken sich dabei mit braunen Krystallen, deren Basis Fremy als Fuskobaltiak bezeichnete und in welchen ich ein tritypes Ammoninm:

$$N_3 \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{Co} \\ Am, \\ H_8 \end{matrix}\right. \text{Amikobalticonium}$$

annehme; es besitzt dieses Ammonium noch die Eigenschaft seiner Stammsubstanz, nur zweisäurige Salze zu bilden. Die Salze dieser Base entstehen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} N_2(Co\Theta.Am_3H_4) \\ X_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 = \left.\begin{matrix} N_3(CoAmH_8) \\ X_2H \end{matrix}\right\} \Theta_3 + NH_3.$$

Liefs ich zu einer über Quecksilber abgesperrten Luftmenge etwas Oxysalz aufsteigen und fügte das Wasser allmählig in kleinen Portionen zu, so war eine Gasentwicklung kaum zu bemerken, und es wurde hierbei zugleich der Beweis geliefert, dafs mit der Bildung der Oxysalze auch die Oxydation des Kobalts beendigt ist. Läfst man die Lösung eines Oxysalzes längere Zeit an der Luft stehen, so ist die Umsetzung keineswegs so einfach; es entwickelt sich dann Sauerstoff, ein mit Kobaltoxydul gemengtes basisches Salz fällt heraus und die stark ammoniakalische Flüssigkeit enthält eine ganze Reihe von Kobaltbasen. Die Gleichung

$$5 \left.\begin{matrix} N_2(CoO.Am_3H_4) \\ X_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 + H_2\Theta =$$

$$5\,NH_3 + Co_2\Theta + 3\,\Theta + 2 \underbrace{\left.\begin{matrix} N_3(CoAmH_8) \\ X_2H \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Fuscosalz}} + 2 \underbrace{\left.\begin{matrix} N_3(CoAm_3H_6) \\ X_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Luteosalz}}$$

versinnlicht die directe Bildung zweier Basen, aber ein Theil des niederfallenden Oxyduls löst sich bei Luftzutritt in der ammoniakalischen Flüssigkeit auf und bildet auch noch Roseosalz und wahrscheinlich noch Salze anderer, bis jetzt nicht näher untersuchter Basen. Es ist hier eine Verunreinigung der durch Weingeist auszufällenden Fuscosalze so leicht möglich, dafs es uns nicht wundern darf, wenn die äufseren Charactere bei denselben am wenigsten deutlich ausgeprägt sind.

Die Chlorverbindung hatte ich nach Fremy's Angabe durch Fällung mittelst Weingeist dargestellt, um zu versuchen, ob nicht auch das dritte acide Wasserstoffäquivalent durch ein Säureradical ersetzt werden könne. Es ist mir diefs in der That gelungen, aber das Salz ging dabei in eine andere Reihe über. — Die Einwirkung verdünnter Säuren auf die Fuscosalze ist bereits von Fremy studirt worden; er erhielt dabei seine Luteosalze und wir kommen später auf diese Umsetzung zurück. Bei der Einwirkung von ziemlich concentrirter Salzsäure auf Amikobalticoniumchlorid wurde zwar etwas Luteosalz erhalten, aber das Hauptresultat der Umsetzung waren purpurrothe kleine Krystalle, welche sich in ihrem Verhalten und bei der Analyse als das Roseochlorid von Fremy auswiesen.

0,392 Grm. gaben 0,244 Kobaltsulfat = 0,093 oder 23,6 pC. Kobalt.

$N_3(\mathrm{Co}Am_2H_7)Cl_3$ verlangt 23,55 pC. Kobalt, während die erwartete Verbindung $N_3(\mathrm{Co}AmH_8)Cl_3$ 25,23 pC. verlangen würde. Die Einwirkung der Salzsäure dürfte wohl in der Gleichung:

$$4 \left.\begin{matrix} N_4H_{12}\mathrm{Co} \\ Cl_2H \end{matrix}\right\}\Theta + 2\,HCl = 3\,N_5H_{15}\mathrm{Co}Cl_3 + \mathrm{Co}H_3\Theta_3 + NH_4Cl + H_2\Theta$$

den wahrscheinlichsten Ausdruck finden; das Kobaltoxydhydrat wird durch überschüssige Salzsäure zersetzt *).

---

*) Eine dem Amikobalticonium entsprechende Chrombase ist 1858 von Fremy (Compt. rend. XLVII, p. 883) beschrieben worden. Die-

Auf eine viel einfachere Weise gelingt nach Fremy die Bildung der dreisäurigen Diamikobalticoniumsalze aus den zweisäurigen Amisalzen direct durch Zufügung von 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Ammoniak

$$\left.\begin{matrix}N_3(\mathrm{Co}AmH_8)\\ X_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}Am\\ X\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N_3(\mathrm{Co}Am_2H_7)\\ X_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Auch die Oxysalze geben dieselbe Verbindung bei Behandlung derselben mit Säuren :

$$\left.\begin{matrix}N_2(\mathrm{Co}\Theta.Am_3H_4)\\ X_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}H\\ X\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N_3(\mathrm{Co}Am_2H_7)\\ X_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Es scheint indessen, dafs man hier zwei Phasen anzunehmen hat. In der ersten zersetzt sich nach der früher für die Bildung der Amisalze gegebenen Gleichung 1 Aeq. Oxysalz in ein Aeq. Amisalz und 1 Aeq. Ammoniak; die gegenwärtige Säure bildet nun ein Ammoniaksalz und letzteres wirkt in zweiter Phase nach obiger Gleichung auf das Amisalz ein.

Die Diamisalze sind die von Fremy und von Gibbs und Genth als Roseosalze bezeichneten Verbindungen, von welchen die letzteren Forscher noch eine besondere, als Purpureosalze bezeichnete Gruppe abgetrennt haben. Wenn eine jede naturhistorische Disciplin eine Entwicklungsperiode durchzumachen hat, in welcher man scheinbar Zusammengehöriges trennt, so mufs es um so mehr das Bestreben späterer Forschung sein, das Getrennte wieder unter gemeinschaftlichem Gesichtspunkte aufzufassen. Roseo- und Purpureosalze sind nicht Verbindungen verschiedener Kobaltbasen, sondern nur verschiedene Salzreihen derselben Basis, des dreisäurigen Diamikobalticoniums. — Wir haben oben gesehen, dafs aus dem monotypen Amikobaltosonium als intermediäres Glied ein ditypes Oxykobaltonium erhalten wird; dieses geht in ein

---

selbe ist indessen dreisäurig und die allgemeine Formel der Amichromiconiumsalze ist $\left.\begin{matrix}N_3(\mathrm{Cr}AmH_8)\\ X_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

tritypes Amikobalticonium über, welches aber noch wie die vorhergehende Base nur zweisäurige Verbindungen bildet; der weitere allmälige Uebergang in vollständige Triacidität findet sich bei dem Diamikobalticonium darin ausgesprochen, dafs wir hier neben den leicht zu erhaltenden triaciden Salzen noch eine Reihe schwieriger darstellbarer zweisäuriger Salze besitzen, und zwar :

die zweisäurige Reihe :	die dreisäurige Reihe :
$\left.\begin{matrix} N_3(CoAm_2H_7) \\ X_2H \end{matrix}\right\}\Theta_3$.	$\left.\begin{matrix} N_3(CoAm_2H_7) \\ X_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3$.
Purpureosalze	Roseosalze.

Ich will diese Reihe hier gleich weiter führen, indem wir schliefslich zu einer Base gelangen, welche nur noch triacide Salze bildet, in welche aber, wie bei polytypen organischen Basen, verschiedene Säureradicale eintreten können.

Auf obige Betrachtungsweise der Roseo- und Purpureosalze wurde ich durch eine Darstellungsmethode der letzteren geführt, welche der obigen Bildungsweise der Roseosalze ganz analog ist; während nämlich die Amisalze mit Ammoniak und Säure die Reihe dreisäuriger Salze liefern, geben sie mit Ammoniak allein die Reihe zweisäuriger Salze. Die Ami-(Fusko-) Salze sind in Ammoniak wenig löslich; wenn man aber Amisulfat mit ziemlich concentrirtem weingeistigem Ammoniak in einer fast ganz damit angefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre einige Zeit erwärmt, so wird die halbfeste Masse starr und krystallinisch. Die Röhre enthält dann gröfsere gelbe Krystalle von Luteosalz, welche sich von dem krystallinischen Pulver des Purpureosalzes leicht mechanisch trennen lassen. Nach dieser Methode erhält man zugleich das neutrale Sulfat, welches Gibbs und Genth nicht erhalten konnten und welches in Rücksicht auf weitere Umsetzungen ein wichtiges Glied der Reihe ist.

Die Reaction ist ganz der oben für die Bildung der Roseosalze gegebenen analog :

$$\left.\begin{matrix}N_3(CoAmH_8)\\X_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}Am\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N_3(CoAm_2H_7)\\X_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Man mufs indessen wohl darauf achten, die Einwirkung nicht zu lange andauern zu lassen; es tritt dann eine tiefergehende Zersetzung ein und in diesem Falle erhielt ich ein zum gröfsten Theil aus Luteosalz bestehendes Product.

0,287 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,228 Grm. Baryumsulfat = 0,078 $S\Theta_3$.

0,339 Grm. gaben 0,184 Kobaltsulfat = 0,070 Kobalt.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches aber nicht näher bestimmt wurde. Für die Formel $\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_2H_7)\\S\Theta_2.H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 2H_2\Theta$.

	berechnet sich in pC. :	gefunden wurde :
Co	20,14	20,6
$S\Theta_3$	27,30.	27,2.

Das Salz ist luftbeständig, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, mehr in warmem oder ammoniakhaltigem. Bei längerer Berührung mit beiden letzteren tritt indessen Zersetzung ein, ebenso wirken Säuren.

Eine Reihe von zum Theil bereits früher bekannten Thatsachen finden ihre Erklärung in der Annahme des gleichen Radicals in den Roseo- und Purpureosalzen. So giebt Roseosulfat bei Behandlung mit Oxalsäure ein Doppelsalz der Purpureobase; saures Purpureosulfat zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in Schwefelsäure und Roseosulfat. — Roseonitrat giebt an Wasser, besonders leicht an ammoniakhaltiges, ein Aeq. Salpetersäure ab und verwandelt sich in Purpureonitrat. (G. und G.) — Nach Gibbs und Genth entstehen aus Roseosalzen beim Kochen mit starken Säuren sehr häufig Purpureosalze; ich weifs mir nicht zu erklären, auf welche Weise hier die Säure wirkt. Man sollte gerade das Umgekehrte erwarten, und ich erhielt in der That neutrales Roseosulfat, als ich das oben erwähnte neutrale Purpureosulfat mit concentrirter Schwefelsäure behandelte und die Masse dann mit Wasser verdünnte. — Die Angabe, dafs

die aus Roseosulfat mittelst Barytwasser erhaltene alkalische Flüssigkeit verschieden sei von derjenigen, welche man auf gleiche Weise aus Purpureosulfat erhält, scheint mir wenigstens für verdünntere Lösungen nicht hinreichend begründet zu sein. Es sind diese Lösungen sehr leicht zersetzbar und daher in concentrirterer Form einer einläfslicheren Untersuchung nicht zugänglich. Aus verschiedenen kleinen Portionen desselben Salzes erhielt ich manchmal mehr purpurviolette, manchmal mehr rosenrothe Lösungen, je nachdem ich mehr oder weniger Wasser zusetzte, höhere oder niedrigere Temperatur anwandte, oder die Zersetzung schneller oder allmäliger vornahm. Es ist mir gelungen, durch Sättigung einer aus meinem neutralen Purpureosulfat erhaltenen Lösung mit Schwefelsäure, Roseosulfat darzustellen. Sättigte ich die aus den verschiedenen Basen dargestellten Flüssigkeiten mit Salzsäure, so erhielt ich stets beim Eindunsten das wasserfreie Chlorid $N_3(CoAm_2H_7)Cl_3$. Es ist dieses das zuerst von Genth beschriebene, später von Claudet und Gregory untersuchte Salz, welchem zuerst Fremy den Namen Roseochlorid beilegte. Gibbs und Genth glauben indessen dieses Salz seiner Farbe wegen für Purpureosalz halten zu müssen, während sie das bei allmäligem Verdunsten bei niedriger Temperatur krystallisirende rosenrothe gewässerte Salz $N_3(CoAm_2H_7)Cl_3 + H_2O$ für das eigentliche Roseochlorid ansprechen.

Wir wollen auch hier beide Ansichten vermitteln, indem wir beide Chloride als der Roseoreihe angehörig betrachten und das eigentliche Purpureochlorid erst weiter unten kennen lehren. Wir machen die Chemiker darauf aufmerksam, dafs sich hier bei den Salzen der ammoniakalischen Kobaltbasen die Eigenthümlichkeit einiger Kobaltsalze erhalten hat, bei höherer Temperatur in der Lösung die Farbe zu wechseln, was, wie man anzunehmen geneigt ist, darauf beruht, dafs

das Salz aus dem wasserhaltigen in den wasserfreien Zustand übergeht. Diese Umwandlung findet in der That beim Erhitzen der Lösung des Roseochlorids statt, aufserdem kann sie aber auch im trockenen Zustande bewirkt werden. Man braucht nur zwei Portionen beider Salze in Uhrschalen im Luftbade zu erwärmen, um bei Temperaturerhöhung jede Farbendifferenz bleibend verschwinden zu sehen; man bemerkt nach dem Erkalten, dafs das Roseochlorid wasserfrei geworden ist. Die Thatsache, dafs aus Silbersalzen, aus Kobalticyankalium und aus Ferricyankalium durch das wasserfreie Chlorid die entsprechenden Roseoverbindungen ausgefällt werden, spricht eben so sehr für unsere Anschauung, wie der Umstand, dafs dasselbe Verhältnifs bei den Nitraten stattfindet. Ganz analog wie bei dem Chlorid wird auch hier durch Erhitzen des rosenrothen gewässerten Nitrats mit Salpetersäure ein purpurviolettes wasserfreies Salz erhalten. Wir haben von beiden Säuren die Salze :

Roseochlorid		Purpureochlorid
$N_3(\text{Ɛo}Am_2H_7)Cl_3$.	$N_3(\text{Ɛo}Am_2H_7)Cl_3 + H_2\Theta$.	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Ɛo}Am_2H_7) \\ H \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \Theta + H_2\Theta$
wasserfrei.	gewässert.	
Roseonitrat		**Purpureonitrat**
$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Ɛo}Am_2H_7) \\ 3\,N\Theta_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Ɛo}Am_2H_7 \\ 3\,N\Theta_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3 + H_2\Theta$.	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Ɛo}Am_2H_7) \\ H.\ 2\,N\Theta_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3 + 3\,H_2\Theta$.
wasserfrei.	gewässert.	

Das der Purpureoreihe wirklich entsprechende Chlorid ist bis jetzt noch nicht bekannt gewesen, da bei Behandlung verschiedener Verbindungen mit Salzsäure immer ein Salz mit 3 Aeq. Chlor erhalten wurde. Erst durch die Entdeckung des neutralen Sulfats wurde auch ein Weg zur Darstellung des entsprechenden Chlorids gefunden. Da das Sulfat in kaltem Wasser wenig löslich ist, so wurde zuerst versucht Lösungen desselben in sehr verdünnter warmer Salzsäure durch Chlorbaryum zu zersetzen; es entstand aber hierbei

das Salz mit 3 Aeq. Chlor, und dasselbe Resultat wurde auch bei Anwendung von verdünnter warmer Ammoniakflüssigkeit als Lösungsmittel, erhalten. Wurde jedoch bei einer Temperatur unter 10° C. festes feingepulvertes Purpureosulfat mit einer schwach ammoniakalischen Lösung einer gerade zur Zersetzung ausreichenden Menge von Chlorbaryum längere Zeit unter öfterem Umschütteln digerirt, so trat allmälig Zersetzung ein und das gefällte Baryumsulfat enthielt kleine purpurrothe Blättchen des entstandenen Chlorids. Das Baryumsalz konnte zum gröfsten Theil durch Abschlämmen entfernt werden und aus dem Rückstand wurde dann das Chlorid durch öfteres Ausziehen mit derselben Wasserportion derart gewonnen, dafs man das Wasser auf 50 bis 60° erwärmte und durch Abkühlen auf 0° jedesmal das gelöste Salz ausschied. Das zwischen Löschpapier ausgeprefste Salz wurde der Analyse unterworfen.

0,312 Grm. gaben bei 100° 0,022 Grm. Wasser und 0,368 Grm. AgCl = 0,091 Grm. Chlor.

0,182 Grm. gaben 0,113 Grm. Kobaltsulfat = 0,043 Grm. Kobalt.

Für die Formel $\left.\begin{matrix} N_3(\text{Go}Am_2H_7) \\ Cl_2H \end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$ ergiebt sich :

	berechnet		gefunden
$5\,NH_3$	85	34,0	—
$H\Theta$	17	6,8	—
Go	59	23,6	23,6
Cl_2	71	28,4	29,1
$H_2\Theta$	18	7,2	7,05.
	250	100,0	

In Farbe und Löslichkeit gleicht das Salz ganz den anderen Purpureosalzen. Die kochende wässerige Lösung zersetzt sich allmälig; diese Zersetzung geht in angesäuertem Wasser weniger leicht von Statten. Mit Salzsäure in der Wärme behandelt findet, unter Ausscheidung von 1 $H_2\Theta$, Auf-

nahme von Chlor statt und es entsteht wasserfreies Roseochlorid *).

Die beiden Reihen von Diamisalzen können durch Aufnahme von Ammoniak in eine Reihe neuer Salze übergeführt werden, welche von früheren Forschern als Luteokobaltsalze bezeichnet wurden und welchen wir entsprechend der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_3H_6)\\X_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ die rationelle Bezeichnung „Triamikobalticoniumsalze" beilegen. Diese Umwandlung geht bei den dreisäurigen Diamisalzen einfach durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit vor sich, während ich bei dem oben beschriebenen zweisäurigen Chlorid kochende Salmiaklösung anwenden mufste. Für beide Fälle haben wir die einfachen Gleichungen :

$$N_3(CoAm_2H_7)Cl_3 + AmH\Theta = N_3(CoAm_3H_6)Cl_3 + HH\Theta \text{ und}$$
$$\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_2H_7)\\Cl_2H\end{matrix}\right\}\Theta + AmCl = N_3(CoAm_3H_6)Cl_3 + H_2\Theta.$$

In Bezug auf unsere oben angeführte Beobachtung, dafs Amisalze mit concentrirter Salzsäure Diamisalze geben, ist hier nicht unerwähnt zu lassen, dafs Fremy mit verdünnter Salzsäure Triamisalze aus den Amisalzen darstellte. Nach dem Schema :

$$3\left.\begin{matrix}N_3(CoAmH_8)\\X_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3 = 2\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_3H_6)\\X_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}Co\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

würde auch in diesem Falle die Säure zur Elimination von Kobaltoxydhydrat verwendet. Bei Vergleichung mit dem früher für die Einwirkung der concentrirten Säure gegebenen Schema bemerkt man sogleich, dafs in letzterem Falle die Zersetzung eine viel eingreifendere ist.

---

*) Iridium und Rhodium bilden zwei dem Diamikobalticonium entsprechend zusammengesetzte Basen :

$$\left.\begin{matrix}N_3(\overset{\prime\prime\prime}{Ir}Am_2H_7)\\X_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}N_3(\overset{\prime\prime\prime}{Ro}Am_2H_7)\\X_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Von beiden sind nur dreisäurige Salze bekannt.

Luteosulfat erhielt ich auch bei länger andauernder Einwirkung von kochendem ammoniakhaltigem Wasser auf Purpureosulfat. Es scheint hier eine ziemlich verwickelte Umsetzung stattzuhaben, welche ich mit der geringen Menge von Material nicht genügend zu untersuchen im Stande war.

Einige Portionen des Chlorids nnd Sulfats der Luteobase, welche ich in früheren Versuchen als Nebenproduct erhalten hatte, benutzte ich zur Prüfung der Angabe von Gibbs und Genth, dafs diese beiden Salze wie isomorphe Substanzen zusammen krystallisiren können. Diese Forscher geben, an Salze mit einem zwischen 17 und 21 pC. schwankenden Kobaltgehalt erhalten zu haben; mein Augenmerk war besonders auf das gegenseitige Aequivalentverhältnifs der beiden Säuren der einzelnen Krystallisationen gerichtet. Löste man gleiche Aequivalente in salzsäurehaltigem warmem Wasser, so erhielt man bei langsamer Abkühlung zweierlei verschieden gefärbte Krystalle; etwa hirsenkorngrofse tief-rothgelbe, welche gepulvert, mit kaltem Wasser gewaschen und ausgeprefst kaum mehr eine Reaction auf Schwefelsäure gaben, und sattgelb gefärbte kleinere, welche nach der gleichen Behandlung sich als schwefelsäurehaltig auswiesen. Die Mutterlauge enthielt noch Sulfat.

0,215 Grm. der letzteren Krystalle gaben

0,118 Grm. Chlorsilber = 0,029 Grm. Chlor

0,154 Grm. Baryumsulfat = 0,063 Grm. $S\Theta_4$.

Diese Mengen entsprechen keinem einfachen Aequivalentverhältnifs; nahezu verhalten sie sich wie 5 Aeq. Chlor zu 4 Aeq. $S\Theta_4$. Die Krystalle wurden nun aus verdünnter Schwefelsäure und dann aus einer kleinen Menge Wasser umkrystallisirt. Die wässerige Lösung gab hierbei bis auf den letzten Tropfen orangefarbene glänzende Kryställchen, welche Behufs der Analyse in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkalk getrocknet wurden.

0,266 Grm. gaben 0,130 Grm. Chlorsilber = 0,032 Grm. Chlor und 0,204 Grm. Baryumsulfat = 0,084 Grm. SO_4.

0,198 Grm. gaben 0,103 Grm. Kobaltsulfat = 0,039 Grm. Kobalt.

Es entspricht diefs fast genau dem Verhältnifs $SO_4 : Cl$, welches auf 0,084 SO_4 0,031 Chlor verlangen würde. Angesichts des Umstands, dafs diese Verbindung mit Leichtigkeit krystallisirt und sich ohne Zersetzung aus einer kleinen Menge Wasser umkrystallisiren läfst, dürften wir dieselbe weniger als eine isomorphe Mischung, denn als ein mehrsäuriges Doppelsalz zu betrachten haben. Wir können sie den Glycerinverbindungen $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\X_2\end{matrix}\right\}O_2$ analog als Chlorosulfat $\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_3H_6)\\SO_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$ der Triamibase betrachten, und für diese Auffassung spricht der Umstand, dafs ich beim Kochen von Purpureosulfat mit Salmiaklösung dasselbe Salz erhielt. *) Hier haben wir die einfache Bildungsgleichung :

$$\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_2H_7)\\SO_2.\ H\end{matrix}\right\}O_3 + AmCl = \left.\begin{matrix}N_3(CoAm_3H_6)\\SO_2.\ Cl\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O.$$

Nehmen wir in dem Salze noch $^1/_2$ Mol. Wasser an, so erhalten wir sehr nahe Uebereinstimmung :

	Berechnung :		Analyse :
N_6H_{18}	102	33,83	—
Co	59	19,57	19,64
SO_4	96	31,84	31,60
Cl	35,5	11,77	12,03
$^1/_2\ H_2O$	9	2,99	—
	301,5	100,00.	

Mit einer gröfseren Wassermenge einige Zeit gekocht, zersetzt sich das Salz und es scheidet sich beim Erkalten ein rothbraunes Chlorid aus, welches nur noch wenig Schwefelsäure enthält. — In kaltem Wasser ist das Salz weniger löslich als seine beiden Componenten, und hiermit erklärt sich

*) Es wurde hierbei auch eine kleine Menge Roseosalz erhalten, wahrscheinlich in Folge tiefer gehender Zersetzung.

auch die Angabe von Gibbs und Genth, dafs man das Chlorid oder Sulfat der Triamibase leichter erhalte, wenn man der ammoniakalischen Chlorkobaltlösung etwas Sulfat oder umgekehrt zusetze und später das auskrystallisirende Doppelsalz durch Silber- oder Barytsalze zersetze. Auch der Umstand, dafs aus dem Triamichlorid sich durch Kochen mit Schwefelsäure nur ein Theil der Salzsäure ohne weitergehende Zersetzung austreiben läfst, mag in der Bildung des Chlorosulfats seinen Grund haben. Das Chlorid kann auf ganz ähnliche Weise auch mit dem Chromat zusammen krystallisiren; Gibbs und Genth erhielten hier Krystalle, deren Form mit denen der Schwefelsäureverbindung vollkommen übereinstimmte, und ohne Zweifel haben wir hier das dem obigen Chlorosulfat und dem Kaliumchlorochromat $\left.\begin{matrix}CrO_2\\K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$ entsprechende Chlorochromat $\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_3H_6)\\CrO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$ des Triamikobalticoniums *).

Gelegentlich der Darstellung der Chlorplatinverbindung $N_3(CoAm_3H_6)Cl_3 + 3PtCl_2$ schlug Rogojsky für die Triamibase die Formel $N\left\{\begin{matrix}co\\Am\\H_2\end{matrix}\right.$ vor, worin $co = {}^1/_3\,Co$ gesetzt ist. Man bemerkt wohl, dafs diese Formel die Beziehungen zu den übrigen Basen vollständig verbirgt und sich auch die erwähnten Doppelsalze nach derselben nicht in die normale Salzreihe einordnen lassen.

Wir kommen nun noch zu einer weiteren Kobaltbase, dem Xanthokobaltiak von Gibbs und Genth, deren Beziehungen zu der Purpureobase von diesen Forschern nicht unbeachtet gelassen wurden. Die Xanthosalze entstehen durch Behand-

*) Es wurde versucht, durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Purpureosulfat ein Chlorosulfat der Diamibase darzustellen, aber es tritt hier keine Verbindung ein.

lung der Purpureosalze mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure und sie zerlegen sich auch mit Leichtigkeit wieder in Purpureosalz und Stickoxyd, wenn man sie mit stärkeren Säuren behandelt. Wir können hier nicht annehmen, dafs etwa das dritte acide Waserstoffäquivalent durch Säureradical ersetzt wird, denn in diesem Falle müfste ein Roseosalz entstehen; aber die Eigenschaften der Xanthosalze sind von denen der Roseosalze wesentlich verschieden. Wir müssen das eingetretene Stickoxyd schon defshalb als einen inniger gebundenen Bestandtheil der Basis betrachten, weil selbst Schwefelsäure sich in der Kälte mit den Salzen mischen läfst, ohne dafs Gasentwicklung stattfindet. Erst beim Erwärmen erfolgt reichlicher Austritt von Stickoxyd, während die Salpetrigsäuresalze von Schwefelsäure schon in der Kälte zersetzt werden. Gibbs und Genth bemerken ganz richtig, dafs die Xanthosalze sämmtlich noch 1 HO Constitutionswasser enthalten, und lassen es in Rücksicht hierauf unentschieden, ob der s. g. Paarling NO_2 oder NO_3 sei, in welch' letzterem Falle das eine Aequivalent Wasser wegfiele. Alle diese Schwierigkeiten heben sich vollkommen, wenn wir die salpetrige Säure hier als $\left.\begin{matrix}N\Theta\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ in Wirksamkeit treten lassen. Wir haben dann die Bildungsgleichung :

$$2\ \left.\begin{matrix}N_3(\text{Θo}Am_2H_7)\\X_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}N\Theta\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = 2\ \left.\begin{matrix}N_3(\text{Θo}Am_2H_6N\Theta)\\X_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

aus welcher die nahe Beziehung zu den Purpureosalzen sogleich klar hervortritt und man auch sogleich bemerkt, welche Bewandtnifs es mit dem s. g. Constitutionswasser hat.

Die Resultate der nachfolgenden zwei Versuche liegen unserer Anschauungsweise noch insbesondere zu Grunde. Es wurde oben mitgetheilt, dafs bei Behandlung von Amisulfat mit Ammoniak das neutrale Purpureosulfat erhalten werde; behandelt man indessen dasselbe Salz mit Ammoniak

unter gleichzeitiger Einwirkung von salpetriger Säure, so entsteht kein Purpureo- sondern Xantho-Sulfat. Wir haben ferner berichtet, dafs das Roseonitrat an ammoniakhaltiges Wasser Säure abgebe und Purpureonitrat bilde; auch hier wurde bei gleichzeitiger Behandlung mit salpetriger Säure eine Xanthoverbindung gewonnen. Ein nach letzterer Methode dargestelltes Nitrat wurde der Analyse unterworfen.

0,227 Grm. gaben 0,111 Grm. Kobaltsulfat = 0,042 Grm. oder 18,5 pC. Kobalt,

während die Verbindung $\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}Am_2H_6N'\Theta) \\ H.\,2N\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3$ — 18,8 pC. verlangt.

Ich bezeichne die in diesen Salzen enthaltene Basis als „Azodiamikobalticonium" und bemerke, dafs bereits von den Entdeckern dieser Base ein Chlorid $\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}Am_2H_6)N\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$ Cl_2 dargestellt wurde, welches dem oben von mir beschriebenen zweisäurigen Diamichlorid entsprechend zusammengesetzt ist.

Die verschiedenen Kobaltbasen, welche aus ammoniakalischen Lösungen von Kobaltoxydulsalzen durch Absorption von Sauerstoff entstehen, lassen sich nun nach dem Vorhergehenden auf folgende Reihe zurückführen.

Oxykobaltonium intermediäres Glied	$\left.\begin{matrix} N_2(\text{Co}\Theta.\,Am_2H_4) \\ X_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$
Kobalticonium Triamikobaltsesquioxyd von Künzel	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}H_9) \\ X_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3$
Amikobalticonium Fuskobaltiak von Fremy	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}AmH_8) \\ X_2H \end{matrix}\right\}\Theta_3$
Diamikobalticonium Purpureokobaltiak zweisäurige Salzreihe	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}Am_2H_7) \\ X_2H \end{matrix}\right\}\Theta_3$
Xanthokobaltiak diacide nitrirte Salzreihe	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}Am_2H_6N'\Theta) \\ X_2H \end{matrix}\right\}\Theta_3$
Roseokobaltiak dreisäurige Salzreihe	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}Am_2H_7) \\ X_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3$
Triamikobalticonium Luteokobaltiak	$\left.\begin{matrix} N_3(\text{Co}Am_3H_6) \\ X_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3.$

Indem ich diese Resultate den Chemikern zu weiterer Prüfung übergebe, kann ich nicht umhin einzugestehen, dafs diese Untersuchungen noch sehr lückenhaft geblieben sind. Manche Vergleichung konnte nicht mehr vorgenommen werden, weil das Material einer Untersuchung immer zur Darstellung anderer Verbindungen verwerthet werden mufste, manche Nebenproducte konnten ihrer geringen Menge wegen nicht weiter berücksichtigt werden. Es wäre wohl der Mühe werth, wenn günstiger gestellte Chemiker diesen Erstlingsversuch einer rationellen Betrachtung der Kobaltbasen weiter ausdehnen wollten; ohne Zweifel würden solche Bemühungen durch eine reichliche Ausbeute hinlänglich belohnt werden.

Dafs Aethylamin und Amylamin bei gewöhnlicher Temperatur und Druck das gefällte Kobaltoxydulhydrat nicht wieder auflösen, ist bereits von früher her bekannt. Ich habe die Einführung von Aethyl und Amyl in die Kobaltbasen noch dadurch versucht, dafs ich Kobaltsalze mit den entsprechenden Basen und reinem Sauerstoff in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade behandelte; ferner noch durch Einschliefsen von Roseosalzen mit Jodäthyl, ohne indessen zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Im letzteren Falle war gar keine Veränderung bemerklich, im ersteren verwandelte sich das flockige Oxydulhydrat wahrscheinlich unter Wasserverlust (wie beim Eisen) in ein schweres Pulver.

Ammoniakalische Kupferverbindungen.

Die Salze des Kupferoxyds und Kupferoxyduls nehmen beide unter gleichen Verhältnissen 2 Aeq. Ammoniak auf und bilden damit Verbindungen, in welchen weder das Kupfer

noch das Ammoniak direct nachweisbar ist. Während Weltzien für die dem Oxyd entsprechende Verbindung die ältere Formel $N\left\{\begin{matrix}Cu\\Am\\H_2\end{matrix}\right\}X$ (worin X = Säurebestandtheil) beibehält, glaubt er der analogen Oxydulverbindung die Formel $\left.\begin{matrix}NH_3Cu\\NH_3Cu\end{matrix}\right\}X$ beilegen und dieselbe auf ein hypothetisches Ammoniumoxydulsalz $\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}X$ beziehen zu müssen. Die Verbindungen NH_3Cu, X betrachtet Weltzien als die jenen Oxydulsalzen entsprechenden Oxydsalze. Da nun die Kupferoxydulsalze sich bei Gegenwart von Sauerstoff nach der Formel:

$$2\ Cu_2X + \Theta = 2\ CuX + Cu_2\Theta$$

umsetzen, so sollte man glauben, dafs bei Oxydation der entsprechenden ammoniakalischen Verbindung auch eine entsprechende Umsetzung:

$$2\left.\begin{matrix}NH_3Cu\\NH_3Cu\end{matrix}\right\}X + \Theta = 2\,NH_3Cu, X + (NH_3Cu)_2\Theta$$

statthaben werde, und es würde dieselbe zu Gunsten von Weltzien's Anschauungsweise sprechen. Aber dem ist nicht so; vielmehr geht die Oxydation nach der Gleichung:

$$2\ N_2H_6Cu_2X + \Theta = 2\ N_2H_6CuX + Cu_2\Theta$$

vor sich und es ist klar, dafs nicht die Verbindung NH_3Cu, X, sondern die ersterwähnte, von Weltzien mit Anderen als $N\left\{\begin{matrix}Cu\\Am\\H_2\end{matrix}\right\}X$ betrachtete Verbindung den Weltzien'schen Salzen $\left.\begin{matrix}NH_3Cu\\NH_3Cu\end{matrix}\right\}X$ entspricht, dafs also hier Körpern von ganz ähnlicher chemischer Function vollkommen verschiedene Bezeichnungsweise beigelegt wurde.

Auch in diesem Falle heben wir die erwähnte Schwierigkeit sehr leicht, wenn wir, den Thatsachen vollkommen entsprechend, das Kupfer in die Oxydulsalze als mit dem chemischen Wirkungswerthe Ꞓu = 64 eintreten lassen. Wir

haben dann für correspondirende Verbindungen auch völlig analoge Formeln :

Oxydreihe	Oxydulreihe
Cu = 32	Ꞓu = 64
$N\left\{\begin{matrix}Cu\\H_3\end{matrix}\right.$ Cupriconium	$N\left\{\begin{matrix}Ꞓu\\H_3\end{matrix}\right.$ Cuprosonium
$N\left\{\begin{matrix}Cu\\Am\\H_2\end{matrix}\right.$ Amicupriconium	$N\left\{\begin{matrix}Ꞓu\\Am\\H_2\end{matrix}\right.$ Amicuprosonium.

Namentlich die Salze der Oxydreihe haben in neuester Zeit das Interesse der Chemiker dadurch erregt, dafs Schweizer in denselben ein Lösungsmittel für Cellulose entdeckte. Bei der Untersuchung verschiedener ammoniakalischer Kupferverbindungen habe ich auf dieses Verhalten besonders Rücksicht genommen und ich lasse die erhaltenen Resultate hier folgen :

Cupriconiumverbindungen.

Silicat. — Der sehr basische grüne Niederschlag, welchen Wasserglas aus einer Kupfervitriollösung fällt, färbt sich unter Ammoniak blau, während ein grofser Theil des Kupferoxyds in Lösung übergeht. Diese Lösung wirkt sehr energisch auf Cellulose ein. Der blaue Niederschlag läfst sich über Aetzkalk in einer Ammoniakatmosphäre trocknen *), ohne das Ammoniak zu verlieren, und man erhält auf diese Weise ein fast geschmackloses, unkrystallinisches wasserfreies Pulver.

0,491 Grm. verloren bei mäfsiger Hitze 0,074 Grm. Ammoniak und gaben 0,254 Grm. Kieselsäure.

*) Zu diesem Zwecke wurde Aetzkalk unter der Exsiccatorglocke mit wenig Salmiak gemischt, ein Verfahren, dessen man sich auch zweckmäfsig bedient, wenn Substanzen sehr allmälig mit trockenem Ammoniak behandelt werden sollen.

Berechnet nach der Formel

$$(NH_3Cu)_2Si_2\Theta_5 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{Si}\Theta\\ \overset{''}{Si}\Theta\\ 2(NH_3Cu)\end{matrix}\right\}\Theta_3$$
$(Si = 28)$

			gefunden
$Si_2\Theta_4$	120	51,3	51,7
$Cu_2\Theta$	80	34,2	—
N_2H_6	34	14,5	15,0
	234	100,0.	

Wolframiat. — Kupferwolframiat löst sich in Ammoniak zu einer stark ätzend wirkenden Flüssigkeit, welche bei allmäligem Verdunsten schmutzigblaue krystallinische Rinden absetzt. Weingeist fällt das Salz als ein unkrystallinisches Pulver. Das Salz enthält Wasser, welches über Schwefelsäure entweicht, ohne dafs die Farbe des Salzes hierdurch verändert würde.

I. 1,860 Grm. verloren bei 40° über Schwefelsäure 0,090 Wasser, ferner bei 120° 0,176 Ammoniak, und gaben weitere 0,407 Kupferoxyd.

II. 1,104 Grm. verloren bei 130° 0,159 Grm. Wasser und Ammoniak.

	$W_2(NH_3Cu)_2\Theta_4 + H_2\Theta$:		gefunden I.	II.
$W_2\Theta_3$	232	63,7		
$Cu_2\Theta$	80	22,0	21,88	
N_2H_6	34	9,4	9,46	14,4
$H_2\Theta$	18	4,9	4,84	
	364	100,0.		

Antimoniat. — Kaliumantimoniat fällt aus Kupfervitriollösung einen grünblauen Niederschlag, welcher sich in Ammoniak nicht auflöst, sondern hierdurch nur in ein hellblaues sandiges, in Wasser nicht lösliches Pulver verwandelt wird. Es wurde dasselbe mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,900 Grm. gaben beim Erhitzen 0,102 Grm. Wasser, 0,240 Grm. Gesammtverlust und 0,560 Grm. eines schwarzen Rückstands, bestehend aus Kupferoxyd, Antimonoxyd und Unterantimonsäure. *)

---

*) Um Rückstand, Wasser und Ammoniak in Einer Portion bestimmen zu können, brachte man das Salz in eine abgewogene

Die Formel :

$$Sb_2(NH_3Cu)_4\Theta_7 + 4H_2\Theta = \left.\begin{matrix} \overset{'''}{Sb\Theta} \\ \overset{'''}{Sb\Theta} \\ 4(NH_3Cu) \end{matrix}\right\}\Theta_5 + 4H_2\Theta$$

verlangt 11,6 pC. Wasser und einen Gesammtverlust von 25,2 pC., wenn der Rückstand Kupferoxyd und Unterantimonsäure, hingegen 27,7 pC., wenn derselbe aus Kupfer- und Antimonoxyd besteht. Die obigen Zahlen entsprechen 11,34 pC. Wasser und 26,8 pC. Gesammtverlust.

Pyrophosphat. — Ein dem so eben beschriebenen Antimoniat analog zusammengesetztes Phosphat erhält man durch Auflösen des hellblauen Kupferpyrophosphats in Ammoniak; die entstehende dunkelblaue Lösung greift die Cellulose an. Sie scheint ein Amicupriconiumsalz zu enthalten, aber schon bei mittlerer Temperatur verliert sie allmälig Ammoniak und wird grün. Die grüne Lösung giebt bei langsamem Eindunsten blumenkohlähnliche warzige Gruppen, welche beim Abdunsten der letzten Flüssigkeitsantheile zu einem fest zusammenbackenden Pulver zerfallen. Das Salz ist in Wasser wenig löslich. Für sich erhitzt bläht es sich stark auf und liefert eine bläulichweifse schwammige Masse, welche in Säuren und Ammoniak leicht löslich ist. Diese Masse sintert bei stärkerem Erhitzen sehr zusammen, wobei sie etwas an Gewicht verliert, und es bleibt nun weifses wasserfreies Kupferpyrophosphat, welches in Säuren schwer löslich ist und selbst von siedendem Ammoniak sogleich kaum angegriffen wird. Die Lösung in Ammoniak erfolgt aber nach kurzer Zeit, wenn man die weifse Masse damit in geschlossener Röhre bei 100° behandelt; die so erhaltene Lösung giebt beim Eindunsten wieder das grüne Salz.

---

kleine Glasröhre, welche mit einer Aetzkalkröhre verbunden war; so konnte man Rückstand und Wasser direct wägen und man hatte das Ammoniak als Verlust.

0,726 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben beim Erhitzen 0,564 Grm. Kupferpyrophosphat und 0,162 Grm. Verlust, worin 0,034 Grm. Wasser und 0,128 Ammoniak.

Berechnung nach

$$P_2(NH_3Cu)_4\Theta_7 + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta \\ \overset{'''}{P}\Theta \\ 4(NH_3Cu)\end{matrix}\right\}\Theta_5 + H_2\Theta.$$

			gefunden
$P_2Cu_4\Theta_7$	302	77,83	77,7
N_4H_{12}	68	17,53	17,6
$H_2\Theta$	18	4,64	4,7
	388	100,00.	

Phosphat der dreibasischen Säure. — Noch feuchtes frischgefälltes Kupferphosphat löst sich ziemlich langsam aber vollständig in Ammoniak auf und bildet damit eine auf Cellulose einwirkende dunkelblaue Flüssigkeit. Weingeist fällt daraus einen tiefblauen Syrup, welcher zu einer grünblauen krystallinischen wasserfreien und in Wasser kaum löslichen Masse austrocknet. Man erhält das Salz direct durch Behandlung von Kupferphosphat mit weingeistigem Ammoniak. Leicht löslich in ammoniakhaltigem Wasser.

I. 0,610 Grm. gaben beim Erhitzen 0,514 Kupferphosphat und 0,096 Ammoniakverlust. Die 0,514 Grm. gaben 0,323 Kupferoxyd = 0,259 Kupfer.

II. 0,800 Grm. aus ammoniakhaltigem Wasser ausgefällt gaben 0,120 Ammoniak.

Berechnung nach

$$(NH_3Cu)_2CuP\Theta_4 = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta \\ 2\,(NH_3Cu) \\ Cu\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

			I.	II.
N_2H_6	34	15,1	15,70	15,0
3 Cu	96	42,7	42,46	—
$P\Theta_4$	95	42,2	—	—
	225	100,0		

Wahrscheinlich ist in der dunkelblauen ammoniakalischen Lösung auch das dritte Kupferäquivalent mit Ammoniak verbunden; aber selbst beim Verdunsten über Kalk in Ammoniakatmosphäre konnte nur das Salz mit 2 Aeq. Ammoniak erhalten werden.

Arseniat. — Frischgefälltes $AsCu_2H\Theta_4$ in Ammoniak gelöst, hinterläfst beim Verdunsten über Kalk ein hellblaues Pulver. Dasselbe ist wasserfrei und luftbeständig. Mit Wasser in Berührung nimmt es dasselbe unter Quellung auf und verwandelt sich in gewässertes Salz. Beim Erwärmen des Salzes entweicht zuerst ein Theil des Wassers und das Ammoniak; in höherer Temperatur zerfällt der Rückstand in Kupferoxyd, Wasser, arsenige Säure und Sauerstoff.

2,033 wasserfreien = 2,186 gewässerten Salzes gaben 0,291 Grm. Ammoniakverlust und 0,680 Grm. Kupferoxyd.

2,446 Grm. gewässerten Salzes verloren bei 30° über Schwefelsäure 0,177 Grm. Wasser und bei schwachem Erhitzen 0,394 Grm. Wasser + Ammoniak.

$$\text{Nach } N_2H_7Cu_2As\Theta_4 + H_2\Theta = \left.\begin{matrix} \overset{'''}{As\Theta} \\ H \\ 2\,(NH_3Cu) \end{matrix}\right\}\Theta_3 + H_2\Theta$$

	berechnet	gefunden
N_2H_6	13,28 pC.	13,3 pC.
$Cu_2\Theta$	31,25	31,1
$H_2\Theta$	7,03	7,2
$N_2H_6 + {}^1/_2H_2\Theta$	16,80	16,1.

Stearat. — Grünes Kupferstearat löst sich nicht in Ammoniak, sondern färbt sich darin nur hellviolett und wird erst später beim Trocknen blau. Das violette Salz scheint 2 Aeq. Ammoniak zu enthalten, denn das blaue Salz wird beim Zusammenbringen mit Ammoniak wieder violett. Das bei 30° über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei und leicht schmelzbar. Die Schmelze zieht sich an den Wänden des Tiegels hinauf, und Glaswände bekleiden sich dabei

mit einem Kupferspiegel. Das Salz ist leichter durch Säuren als durch Alkalien zersetzbar.

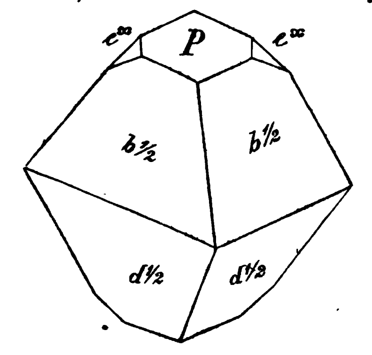
0,928 Grm. durch Salzsäure zersetzt gaben 0,791 Grm. Stearinsäure und 0,115 Grm. Kupferoxyd = 0,092 Grm. Kupfer.

Berechnung nach $C_{18}H_{35}(NH_3Cu)O_2$

			gefunden.
$C_{18}H_{36}O_2$	284	85,5	85,2
NH_2	16	4,8	—
Cu	32	9,7	9,9
	332	100,0.	

Acetat. — Während die ammoniakalischen Lösungen der basischen Kupferacetate sehr leicht auf Cellulose einwirken, erhält man bei Anwendung des neutralen Salzes eine tiefblaue Lösung, welche die Cellulose kaum angreift. Beim Abdunsten dieser Lösung bleiben lange dünne nadelförmige Krystalle, die an der Luft sehr bald unter Wasserverlust matt werden. Das Salz ist in Weingeist löslich und krystallisirt daraus in meſsbaren schiefen rhombischen Octaëdern*).

*) C. Friedel hat diese Krystalle gemessen; ich theile seine Resultate mit seinen eigenen Worten und der von ihm gewählten Bezeichnungsweise mit.



„Forme primitive : prisme rhomboidal oblique de 111°9′, dans lequel le rapport d'un des côtés de la base à la hauteur est : b : h = 1000 : 1755,08. La diagonale horizontale de la base est D = 1601,7 et la diagonale inclinée d = 1198. — Angle plan de la base = 106°25′; angle plan des faces laterales 103°14′.

	Angles calculés	Angles mesurés
MM	111°9′	
h′P	112°35′,5	
MP	108°28′,5	
b½P adjacent	132°46′	132°46′.

In Wasser löst es sich nur sehr wenig; vielmehr wird es hierdurch in eine flockige Masse verwandelt. In der Kälte ist hiermit keine Ammoniakentwicklung verbunden, aber auch bei höherer Temperatur tritt nur sehr wenig Ammoniak auf, indem sich Ammoniumacetat bildet und Kupferoxyd ausgeschieden wird.

I. 1,305 Grm. gaben 0,187 Grm. Wasser und 0,413 Grm. Kupferoxyd = 0,331 Grm. Kupfer.

II. 0,748 Grm. gaben 0,108 Grm. Wasser und 0,236 Grm. Kupferoxyd = 0,189 Grm. Kupfer.

Berechnung nach der Formel $C_2H_3(NH_3Cu)O_2 + H_2O$

			gefunden I.	gefunden II.
$C_2H_3O_2$	59	46,8	—	—
NH_3	17	13,5	—	—
Cu	32	25,4	25,30	25,36
H_2O	18	14,3	14,44	14,33
	126	100,0.		

Bei mittlerer Temperatur, schneller bei 40—50° oder über Schwefelsäure, verwandeln sich die Krystalle in ein hellblaues Pulver, ohne dabei Ammoniak zu verlieren. In feuchter Luft wird das Wasser wieder aufgenommen. Bei Behandlung von Amicupriconiumsulfat mit Baryumacetat wurde dasselbe Salz erhalten, indem ein Aequivalent Ammoniak frei wurde. Ein wasserfreies Amisalz scheint sich indessen zu bilden, wenn man das eben beschriebene Acetat in eine Am-

---

	Angles calculés	Angles mesurés
$d^{1/2}P$ adjacent	104°30′	104°18′
$b^{1/2}d^{1/2}$ sur M	—	123°14,5
$b^{1/2}b^{1/2}$ adjacent	127°50′	127°51,5
$d^{1/2}d^{1/2}$ adjacent	109°6′	109°10′
$d^{1/2}b^{1/2}$ de côté	88°15′	88°18′
$d^{1/2}b^{1/2}$ sur h′	—	92°38′.

Les cristaux présentaient encore de petites faces non mesurables e^x de la zône Pg′.

moniakatmosphäre bringt. Das Salz färbt sich dunkler und wird dabei feucht. Die Masse entläfst das Ammoniak an der Luft und giebt wieder das ursprüngliche Salz.

Amicupriconiumverbindungen.

Das Sulfat dieser Base ist als „schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak" wohl die zuerst bekannt gewordene ammoniakalische Kupferverbindnng. Nach der Formel $\left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ 2\,(NCuAmH_2) \end{matrix}\right\}\Theta_2$ ist dieses Salz nicht, wie man sich öfters ausdrückt, als ein basisches, sondern als ein neutrales Salz zu betrachten. Die darin enthaltene Base kann durch doppelte gegenseitige Zersetzung in andere Verbindungen übergeführt werden. Die Salze sind im wasserfreien Zustande zum Theil durch eine sehr intensive *violette* Färbung ausgezeichnet.

Succinat. — Kupfersuccinat löst sich mit Leichtigkeit in Ammoniak auf und läfst beim Verdunsten in einer Ammoniakatmosphäre dunkelviolette sehr kleine aber stark glänzende Krystalle. Sie lösen sich in Wasser nicht auf, sondern zersetzen sich damit in Ammoniak und Cupriconiumsuccinat $C_4H_4(NH_3Cu)_2\Theta_4$, welches sich in blauen Flocken abscheidet. Dieselbe Verbindung bleibt in pseudomorphischen aber glanzlosen Kryställchen, wenn man das Salz einige Zeit im Luftbade auf 100° erwärmt. Bei höherer Temperatur entsteht grünes Kupfersuccinat. Das Salz ist wasserfrei.

0,543 Grm. gaben 0,175 Grm. Kupferoxyd = 32,23 pC.

Die Formel $C_4H_4(NCuAmH_2)_2\Theta_4$ verlangt 32,26 pC.

Anisat. — Kupferanisat bildet mit Ammoniak eine dunkelgrüne Lösung, welche beim Verdunsten ein fast schwarzgrünes gewässertes Salz hinterläfst. Ueber Kalk entläfst dasselbe seinen ganzen Wassergehalt; die wasserfreie Ver-

bindung ist violett. Wasser löst das Salz wenig mit grüner Farbe; beim Kochen der Lösung erfolgt Zersetzung.

0,514 Grm. gewässerten Salzes gaben 0,088 Kupferoxyd.

0,707 Grm. gewässerten Salzes gaben 0,121 Kupferoxyd und verloren über Kalk 0,054 Wasser.

Die Formel $C_8H_7(NCuAmH_2)O_3 + H_2O$

	verlangt	gefunden
Kupferoxyd	17 pC.	17,10
Wasser	7,66	7,63.

Tartrat. — Dieses Salz ist eine der beständigsten ammoniakalischen Kupferverbindungen; man erhält es durch Auflösen von Kupfertartrat in Ammoniak, worin es sich sehr reichlich und leicht auflöst, und Abdunsten der Lösung an der Luft oder besser über Kalk. Es bleibt eine harte glasige Masse zurück, welche durchaus nicht krystallisirt erhalten werden konnte; sie ist völlig luftbeständig, wasserfrei und zieht auch an der Luft keine Feuchtigkeit an. In Wasser löst es sich sehr leicht und die Lösung läfst sich unzersetzt längere Zeit aufbewahren; sie besitzt zuerst einen intensiv süfsen, später metallischen Geschmack. Eine im Sommer unbedeckt dastehende Lösung war nach wenigen Stunden vollständig mit kleinen Fliegen bedeckt. Erst nach längerem Kochen verliert die Lösung Ammoniak, wobei sie aber klar bleibt, da das entstehende Cupriconiumtartrat ebenfalls in Wasser löslich ist. — Kaliüberschufs fällt erst beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung ein Gemenge von Kupferoxyd und Oxydul. — Jodkalium bewirkt keine Fällung. — Alkalische Sulfurete veranlassen alsbaldige Zersetzung. — Gelbes Blutlaugensalz (nicht rothes) giebt einen hellbraunrothen ammoniakhaltigen Niederschlag. Mit den Sulfaten von Kupfer und Zink erfolgt doppelte gegenseitige Umsetzung. Eisenvitriol scheidet Kupferoxydul aus; die Flüssigkeit verhält sich hier also wie eine mit Ammoniak versetzte Mischung von Kupfer- und Eisensalz. — Bittersalz bewirkt keine Ausscheidung. — Queck-

silberchlorid giebt eine Fällung von weifsem Präcipitat, während Cupriconiumtartrat in Lösung bleibt.

$$C_4H_4(N_2H_6Cu)_2O_6 + 2\,HgCl = C_4H_4(NH_3Cu)_2O_6 + NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl.$$

Eine noch mit Ammoniak versetzte Lösung hatte auf Baumwolle selbst nach Verlauf eines halben Jahres nicht eingewirkt. Traubenzucker bewirkt beim Erwärmen keine Ausscheidung von Kupferoxydul. *)

Bei der Kupferbestimmung wurden im Mittel 28,54 pC. Kupferoxyd gefunden; die Formel $C_4H_4(N_2H_6Cu)_2O_6$ verlangt 28,57 pC. — Bei 150° verliert das Salz seinen ganzen Ammoniakgehalt; bei 100 bis 110° hingegen gehen nur 2 Aeq. Ammoniak weg und es bleibt Cupriconiumtartrat $C_4H_4(NH_3Cu)_2O_6$, welches in Farbe, Form und Löslichkeit seiner Stammsubstanz sehr ähnlich ist.

Bei einigen Gewichtsbestimmungen verloren :

3,680 Grm. bei 100° 0,446 Grm. = 12,12 pC. Ammoniak;
0,472 Grm. bei 110° 0,060 Grm. = 12,7 pC. Ammoniak;
bei 150° 0,114 Grm. = 24,2 pC. Ammoniak.

Ein Verlust von 2 NH_3 würde 12,1 pC. und ein solcher von 4 NH_3 würde 24,3 pC. betragen.

---

*) Ich erlaube mir bei dieser Gelegenheit eine Bemerkung über das Kupfertartrat, welches ich vor einiger Zeit (diese Annalen CXII, 368) zur Darstellung einer Titrirflüssigkeit für Zucker empfohlen habe. Es wurden mir nämlich Präparate gezeigt, deren Lösung in Natronlauge beim Erwärmen von selbst reducirte. Es waren diese Präparate grünlichblau gefärbt und enthielten geringe Mengen von Eisentartrat, welches bekanntlich sehr leicht zersetzbar ist und dann auch auf die Kupferlösung verändernd wirkt. Wie die Fehling'sche Lösung, so mufs auch das Kupfertartrat aus chemisch reinen Materialien bereitet werden, wenn man ein zuverlässiges Präparat erzielen will; es mufs hell himmelblau gefärbt sein und darf keinen Stich ins Grüne zeigen. Zum Theil gelang es mir, die beim Erwärmen erfolgende Selbstreduction dadurch zu verhindern, dafs ich die doppelte Menge verdünnter Aetzlauge zur Lösung anwandte, den Titerwerth also auf die Hälfte reducirte.

Aethylcupriconiumverbindungen. *)

Mit der Einführung von Aethyl war ich bei den ammoniakalischen Kupfersalzen insofern glücklicher, als bei den Kobaltsalzen, als ich wenigstens die Existenz derartiger Verbindungen feststellen konnte. Während eines Aufenthalts in Paris, wo Herr Wurtz mir mit dankenswerther Bereitwilligkeit die Benutzung seines Laboratoriums gestattete, hatte ich derartige Verbindungen im August 1861 dargestellt; die genauere Untersuchung konnte erst Ende November stattfinden, und da zeigte es sich denn, dafs die betreffenden Lösungen sich inzwischen zersetzt hatten.

Kupfertartrat löst sich in Aethylamin eben so leicht wie in Ammoniak zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten über Kalk ein dunkelblaues glasartiges Salz hinterläfst, welches in seinen Eigenschaften fast völlig dem oben beschriebenen Tartrat gleicht, aber davon abweichend an der Luft sehr bald zerfliefst, während die obigen Verbindungen vollkommen luftbeständig sind. Das rohe Salz fand sich nach mehreren Wochen stark durchfeuchtet, löste sich nicht mehr vollständig in Wasser auf und die Lösung hinterliefs nun

*) Das zu diesen Untersuchungen dienende Aethylamin stellte ich durch Zersetzen von Chloräthyl durch Ammoniak dar, eine Methode, welche ich damals für neu hielt, da mir ein hierauf bezüglicher Vorschlag von Groves erst später durch den Jahresbericht f. Chemie bekannt wurde. Wie mir aus Privatmittheilung bekannt, hatte Balard schon früher Chloräthyl durch wässeriges Ammoniak zu zersetzen gesucht und dabei nur Weingeist und Salmiak erhalten. Als ich weingeistige Lösungen von Chloräthyl in zugeschmolzenen Röhren bei 100° mit wässerigem Ammoniak behandelte, erhielt auch ich nur unbedeutende Mengen von Aethylamin. Bei Anwendung von Ammoniakgas erfolgt indessen die Bildung gröfserer Mengen mit Leichtigkeit. Zur praktischen Ausführung empfehle ich, beide Gase gleichzeitig in kaltgehaltenen nahezu absoluten Alkohol einzuleiten und die Lösung 24 Stunden lang im Wasserbade auf 100° zu erhitzen. Beide Gase sind bekanntlich sehr reichlich in Weingeist löslich.

nicht mehr ein dunkelblaues, sondern ein grünlichblaues Salz. Dieses zog an der Luft noch Feuchtigkeit an und entwickelte mit Kalihydrat noch Aethylamin.

1,207 Grm. desselben gaben 0,354 Grm. Kupferoxyd = 29,33 pC. und 0,826 Grm. Weinstein = 0,659 Grm. oder 54,6 pC. Weinsäure.

Diese Zahlen entsprächen am ehesten einer Verbindung $\Theta_4H_4{}^{NH_3Cu}_{NH_2AeCu}\Theta_6$, welche 29,2 pC. Kupferoxyd und 54,7 pC. Weinsäure verlangt. Es hätte hiernach gerade die Hälfte der Basis sich zersetzt; indessen mufs in Anbetracht der nicht mehr vollkommenen Löslichkeit der ersten Verbindung sich ein Theil noch weiter zersetzt haben.

Kupfersulfat löst sich in Aethylamin weit langsamer, als in Ammoniak. Die Lösung hält das Wasser mit grofser Kraft zurück und hinterläfst nach endlicher Verdunstung über Aetzkalk in Aethylaminatmosphäre dunkelblaue Krystallnadeln, welche aufserordentlich rasch Wasser aus der Atmosphäre anziehen, so dafs die Verbindung in Lösung aufbewahrt werden mufste. Die Lösung, welche nach Verlauf mehrerer Wochen Kupferoxydhydrat abgesetzt hatte, hinterliefs beim Verdunsten über Kalk ein immer noch krystallinisches und rasch zerfliefsliches, aber etwas heller gefärbtes Salz. Die anfangs klare wässerige Lösung desselben hatte nach einigen Wochen aufs Neue Kupferoxyd abgesetzt.

Bei der Zerfliefslichkeit des Salzes begnügte ich mich mit dem qualitativen Nachweis des Aethylamins und mit der Bestimmung des relativen Verhältnisses von Kupferoxyd und Schwefelsäure in der wässerigen Lösung.

Auf 0,327 Grm. Kupferoxyd erhielt ich 1,925 Grm. Baryumsulfat = 0,658 Grm. Schwefelsäureanhydrid, entsprechend dem Verhältnisse CuO : $S\Theta_3$, welches gerade auf 1 Ge-

wichtstheil Oxyd zwei Theile Anhydrid erfordert. Hatte die ursprüngliche Verbindung die Zusammensetzung $2\left(NH_2AeCu\right.\left.\begin{matrix}S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, so konnte sich dasselbe nach der Gleichung :

$$N_2H_4Ae_2Cu_2 . S\Theta_4 + 2 H_2\Theta = AeH\Theta + CuH\Theta + N_2H_6AeCu . S\Theta_4$$

in Weingeist, Kupferoxydhydrat und ein Salz $\left.\begin{matrix}NH_3Ae\\NH_3Cu\end{matrix}\right\}S\Theta_4$ zersetzen. — Ein solches Sulfat möchte ich indessen um so eher als ein Gemenge betrachten, als es mir auf directem Wege bei Anwendung von Ammoniumkupfersulfat, Kaliumkupferoxalat und Magnesiumkupfersulfat nicht gelungen ist, Doppelsalze mit ammoniakalischen Kupferbasen darzustellen. — Vorstehende mangelhafte Notizen über äthylisirte Kupferbasen gebe ich nur defshalb, weil bis jetzt noch keine einschlagenden Beobachtungen vorliegen und diese Andeutungen vielleicht Veranlassung zu weiteren Untersuchungen geben könnten.

Eine noch nicht gehörig gewürdigte Thatsache ist es, dafs die substituirten Ammoniake der organischen Chemie in ihrer Wirkung als Alkali im Allgemeinen den fixen Alkalien viel näher stehen, als dem Ammoniak. Während die ammoniakalischen Lösungen von Kupfersalzen bei gewöhnlicher Temperatur sich auch nach längerer Zeit nicht merklich verändern, zersetzen sich die Lösungen in den fixen Alkalien sehr bald. Ein ähnliches bemerken wir bei den Lösungen in Aethylamin, und wir wissen, dafs das Tetráthylammonium sich gegen Kupfersulfat gerade so wie Kali verhält. Ammoniak verhindert bekanntlich die Reduction der Fehling-schen Lösung, aber die substituirten Ammoniake können hierbei zum Theil statt des fixen Alkalis angewandt werden. Eine dem Zoochemiker sehr geläufige Reaction *) auf Albu-

*) Dieselbe scheint zuerst von C. G. Mitscherlich beschrieben worden zu sein. Lassaigne hat das entstehende Kaliumkupfer-

minate ist die violette Färbung, mit welcher das Kupferalbuminat sich in fixen Alkalien, nicht aber in Ammoniak auflöst. Ich habe gefunden, dafs auch auf Zusatz von Aethylamin und Trimethylamin die violette Färbung eintritt.

Aehnliche Verhältnisse wie bei den Kupferverbindungen haben wir bei den ammoniakalischen Quecksilberverbindungen. Bezüglich der dem Oxyd entsprechenden Salze schliefse ich mich den von Hofmann, Weltzien und Anderen aufgestellten Formeln vollkommen an; in die Oxydulreihe hingegen führe ich Ħg = 2 Hg als ein untheilbares Ganzes ein.

Die bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Quecksilberchlorür entstehende schwarze Verbindung betrachten wir demzufolge als

$$\text{Dimercurosoniumchlorid } \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ħg}\\ \mathrm{Ħg}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Cl},$$

analog dem auf ähnliche Weise aus Quecksilberchlorid entstehenden

$$\text{Dimercuriconiumchlorid } \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Hg}\\ \mathrm{Hg}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Cl},$$

dem unschmelzbaren weifsen Präcipitat. Die Bildungsgleichungen sind vollkommen übereinstimmend

$$2\,\mathrm{HgCl} + 2\,\mathrm{NH_3} = \mathrm{NHg_2H_2Cl} + \mathrm{NH_4Cl} \text{ und}$$
$$2\,\mathrm{ĦgCl} + 2\,\mathrm{NH_3} = \mathrm{NĦg_2H_2Cl} + \mathrm{NH_4Cl}.$$

Den Mercurius solubilis Hahnemanni fassen wir als Trimercurosoniumnitrat $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ħg}\\ \mathrm{Ħg}\\ \mathrm{Ħg}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}, \mathrm{NO_3}$ auf, ganz analog der auf ähnliche Weise gebildeten Verbindung der Oxydreihe.

---

albuminat zuerst analysirt. In den letzten Jahren ist diese Reaction von E. Humbert (1855), Piotrowsky (1857), K. Graf (1858) und von Vogel u. Reischauer (1860) von Neuem entdeckt worden.

Analog dem Ammoniakturbith, welchen wir als

Tetramercuriconiumsulfat $S(NHg_4)_2O_4 + H_2O$

ansprechen, haben wir die Verbindung von Kane:

Tetramercurosoniumsulfat $S(NHg_4)_2O_4 + H_2O$

und bei beiden haben wir wiederum eine ganz ähnliche Bildungsgleichung.

Die von Weltzien für die ammoniakalische Verbindung des Eisenchlorids $FeCl_3, NH_3$ aufgestellte Formel $\left.\begin{matrix}NH_3Fe\\Fe\end{matrix}\right\}Cl_3$ kann uns mit Claus durchaus nicht annehmbar erscheinen. Ein Sesquichlorid, worin die Hälfte des (von uns als untheilbar angesprochenen) metallischen Radicals durch ein Ammoniummolecul substituirt ist, ist für unsere Anschauung eine Unmöglichkeit, noch ganz abgesehen davon, dafs wir ein Ammoniumsesquichlorid, worauf diese Formel sich bezieht, gar nicht kennen. Wir thun weit besser, für solche Verbindungen vorerst nur die empirischen Formeln zu gebrauchen und abzuwarten ob vielleicht künftige Forschungen uns gestatten, auch auf derartige Verbindungen die Ammoniumtheorie anzuwenden, oder ob sie sich nicht einer anderen Reihe von Verbindungen einordnen lassen. Auch in der organischen Chemie haben Wurtz und Cannizzaro in neuerer Zeit ammoniakalische Verbindungen von noch zweifelhafter Constitution entdeckt. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden vielleicht auch auf ähnliche oder vergleichbare Verhältnisse der anorganischen Chemie eine günstige Rückwirkung äufsern. Wenn wir uns einerseits eingestehen müssen, dafs der Existenz von Verbindungen von Salzen mit Ammoniak, welche sich nicht auf die Ammoniumtheorie zurückführen lassen, durchaus kein Bedenken entgegenge-

setzt werden kann, so dürfen wir doch andererseits nicht vergessen, was bereits T. Bergmann (Opusc. I, p. XII) den Chemikern seiner Zeit anempfiehlt :

„Sane malo ignorantiam ingenue fateri et pauca, sed certa determinataque scire, quam omnia explicare e fictis falsisque fundamentis."

Nachtrag.

Vorstehende Abhandlung war am 15. Februar an die Redaction der Annalen abgegangen. Am 22. Februar empfing ich einen Brief von Herrn Kopp, welcher mich auf eine im letzten Hefte der Annalen befindliche Bemerkung Weltzien's aufmerksam macht, aber erst jetzt erhalte ich (auf Buchhändlerweg) das am 8. Februar ausgegebene Heft, woraus ich entnehme, dafs Weltzien bezüglich der Idee, $\overset{'''}{Co_2}$ als dreiatomiges Radical in die Formeln der Kobaltbasen einzuführen, die Priorität für sich in Anspruch nimmt. Weltzien's „Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen; Braunschweig 1860," ist mir zu meinem Bedauern bis heute nicht zur Einsicht gekommen, und die darin befindliche Notiz über die Kobaltbasen mufste mir natürlich fremd bleiben; aber auch mehreren deutschen und französischen Fachgenossen, denen ich die Resultate meiner Untersuchungen im Laufe des vorigen Jahres mitzutheilen Gelegenheit hatte, war Weltzien's Bemerkung vollends unbekannt. Ich stehe natürlich nicht an, Weltzien in Betreff des Gedankens, $\overset{'''}{Co_2}$ als dreiatomiges Radical in die Formeln der Kobaltbasen einzuführen, die Priorität zuzugestehen; ich halte aber auch diesen Punkt gerade für das geringste Verdienst meiner Abhandlung, in welcher ich hauptsächlich den Zweck hatte, die

Beziehungen zwischen den Roseo-, Purpureo- und Xantho-Kobaltiaksalzen zu ermitteln. Die in dieser Hinsicht erhaltenen Resultate stehen aber mit obiger Betrachtungsweise nur in einem äufserlichen Zusammenhang. — Was übrigens die Art und Weise betrifft, wie wir jenen Gedanken beiderseits zur Formulirung anwenden, so überlasse ich es den Chemikern, zu untersuchen, auf welcher Seite die „überraschende Einfachheit" auch ihren einfacheren und fafslicheren Ausdruck findet. — Beispielsweise vergleiche man nur die folgenden Formeln

von Weltzien:

$$\left.\begin{matrix} N_3\left\{\begin{matrix} NH_4 . H_2 \\ NH_4 . H_2 \\ H_3 \end{matrix}\right. \\ \hline \overset{\prime\prime\prime}{Co_2} \end{matrix}\right\} Cl_3$$

Roseokobaltchlorid

$$\underbrace{Cl\Big\{ + N_2\left\{\begin{matrix} NH_4 . H \\ NH_4 . H \\ NH_4 . H . \end{matrix}\right\} Cl_2}_{\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}}$$

Purpureochlorid

$$\underbrace{NO_2\Big\{ O + N_2\left\{\begin{matrix} NH_4 . H \\ NH_4 . H \\ NH_4 . H \end{matrix}\right\} Cl_2}_{\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}}$$

Xanthochlorid

mit den meinigen:

$$N_3(\overset{\prime\prime\prime}{Co} Am_2 H_7) Cl_3$$

und

$$\left.\begin{matrix} N_3(\overset{\prime\prime\prime}{Co} Am_2 H_6 . N\Theta) \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \atop Cl_2$$

und man wird auch finden, dafs meine Auffassungsweise wesentlich verschieden von derjenigen W e l t z i e n's ist, ganz abgesehen davon, dafs W e l t z i e n für Roseo- und Purpureo-Chlorid verschiedene Formeln aufstellt, während aus meinen Untersuchungen hervorgeht, dafs die bisher so bezeichneten Verbindungen nur das wasserfreie und gewässerte Salz aus der gleichen Salzreihe einer und derselben Kobaltbase darstellen. Es ist wahr, W e l t z i e n's Formeln sagen mehr aus als die meinigen; aber die Berechtigung zu diesem Mehr fehlt

insofern, als sie auch mehr aussagen, als sie eigentlich wissen können. Ich glaubte meine Abhandlung ganz so geben zu sollen, wie ich sie im Laufe des December und Januar niedergeschrieben habe, namentlich auch in Bezug auf die Kritik der früher von Weltzien aufgestellten Ansicht. Einerseits bespricht die Abhandlung einige theoretische Punkte von allgemeinerer Tragweite, sie begründet erst eine Anzahl von Postulaten, die wir zur Formulirung in Anwendung bringen, und macht sie damit erst zum wirklichen Eigenthum der Wissenschaft, andererseits bezeichnet sie den Standpunkt, von welchem aus ich den ganzen Gegenstand in Angriff nahm, und schon um defswillen durfte ich eine Aenderung nicht wohl anbringen. — Wir müssen aber auch eingedenk sein, dafs eine wissenschaftliche Kritik nicht gegen den Urheber einer Ansicht gerichtet ist, sondern gegen die Ansicht selbst. Wenn nun auch Weltzien seine frühere Ansicht verlassen hat, so ist sie doch eine einmal in die Wissenschaft eingeführte Betrachtungsweise, welche eine allgemeinere Tragweite beansprucht, welche sich ohne Zweifel schon auf die Autorität ihres Urhebers hin Freunde erworben hat und welche gelegentlich wieder aufs Neue auftauchen kann. Die Kritik dieser Ansicht behält also ihre vollkommene Berechtigung, und es wird mir doppelt schmeichelhaft sein, wenn ich den Urheber der betreffenden Ansicht auch unter die Anhänger der Kritik derselben zählen darf.

Bern, den 3. März 1862.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. *C. Boedeker* in Göttingen.

I. Die Kobalt-Ammoniumverbindungen;

von Prof. *C. Boedeker.*

Wie das Kobalt in den Sauerstoff- und Chlorverbindungen bald mit seinem ganzen Aequivalente, Co, bald mit $^2/_3$ seines Aequivalentgewichtes, co, die Stelle von 1 Aeq. Radical vertritt, so ist diefs auch in den Ammoniumverbindungen der Fall; hier wie dort finden wir ein einzelnes Aeq. co aber nicht für sich, sondern stets zu dreien, also : $co^3 = Co_2$, aber dann für 3 Aeq. Radical fungirend. Möge mir, um an Zeit, Raum und Klarheit zu gewinnen, für 1 Aeq. Radical, vertreten durch das volle Kobalt-Aequivalent, der Name Cobaltan (statt des unfügsamen Cobaltosum) und der Zeichen Co, dagegen für 1 Aeq. Radical vertreten durch $\frac{2\,Co}{3}$, der Name Kobaltid (statt des ebenfalls unbequemen Kobalticum) und das Zeichen co gestattet sein.

Zu den Kobaltanverbindungen gehören auch die durch Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltansalze (Chlorür, Oxydul-Nitrat und -Sulfat) *bei Abschlufs der Luft* erhaltenen Ammoniumverbindungen.

Kobaltan-Terammonium mag das monatome Ammoniumradical bedeuten, welches neben Co noch 3 NH^3 enthält. Zwei Formeln bieten sich dar, um das Radical R vor Augen zu stellen.

$$R = N\begin{cases}Co\\ 2NH^4\\ H\end{cases} \qquad \text{oder:} \qquad N\begin{cases}N\begin{cases}N\begin{cases}Co\\ H^3\end{cases}\\ H^3\end{cases}\\ H^3\end{cases}$$

Durch Einfachheit und kurze Schreibweise zeichnet sich die erstere entschieden aus, aber sie setzt in dem Radical die Existenz von 2 Aeq. Ammonium voraus, welches darin so zu

sagen frei, wie H, in NH^3, ohne weiteres steht, aber die Existenz der Gruppe NH^4, *die nicht durch Verbindung mit Cl, oder O* + Säure u. s. w. zusammengehalten wird, anzunehmen, hat stets etwas Bedenkliches, und erscheint die zweite Formel auch auf den ersten Blick etwas sonderbar complicirt, so ziehe ich sie doch unbedenklich vor, weil sie keine Einschachtelung von NH^4 voraussetzt, sondern durch successive Anlagerung von 3 NH^3 an eine Kobaltanverbindung das monatome Kobaltan-Ammonium liefert.

Unter R hier also die aus 3 NH^3 und Co gebildete obige Gruppe verstehend, stellen sich die von Wöhler, H. Rose und Fremy beschriebenen Verbindungen unter folgende Formeln :

Chlorür	$RCl + HO$
Nitrat	$\left.\begin{matrix} R \\ NO^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + H^2O^2$
Sulfat	$\left.\begin{matrix} R^2 \\ S^2O^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ O^2 \end{matrix}$.

Viel interessanter durch reiche Ausbildung und wichtiger durch die theoretische Bedeutung der nach vielen Seiten sich gliedernden Bildungen sind die Kobalt-Ammoniumverbindungen, worin Kobaltid auftritt.

Sie lassen sich insgesammt (Luteo-, Xantho-, Purpureo-, Roseo-, Fusco- und Oxy-Kobaltverbindungen, sammt Künzel's Triamin-Kobalt) aus zwei Radicalen erklären :

$$R = N\left\{\begin{matrix} co \\ H^3 \end{matrix}\right. = \text{Kobaltid-Ammonium und}$$

$$Ra = \begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} co \\ H^3 \end{matrix}\right. \\ N\{H^3 \end{matrix} = \text{Kobaltid-Disammonium.}$$

Da nun das Kobaltid stets als Drillingsäquivalent auftritt, so finden wir von den drei zusammengelagerten 3 co (welche stets 2 Co repräsentiren), entweder

a) alle drei zu Kobaltid-Ammonium verbunden = *Triaminkobalt* (Künzel),

b) oder alle drei zu Kobaltid-Disammonium verbunden = *Luteo-Kobalt*,

c) oder an 1 co lagert sich nur 1 NH^3, Kobaltid-Ammonium bildend, an 2 co haben sich je 2 NH^3 angelagert, also 2 Aeq. Kobaltid-Disammonium bildend; aus solcher Verbindung von 1 R und 2 Ra entstehen die viererlei Gruppen: Purpureokobalt, Roseokobalt, Oxykobalt, Xanthokobalt.

Die *Xantho-Kobalt*-Salze zeichnen sich dadurch aus, dafs sie alle 1 R als salpetrigsaures Salz enthalten: mit 2 Aeq. Salz von 2 Ra ist überall verbunden die constante Gruppe:

$$\left.\begin{matrix} R \\ NO^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}.$$

Die ächten *Oxykobalt*salze enthalten dagegen 1 R als Hyperoxyd verbunden mit Wasserstoffsuperoxyd, neben 2 Aeq. Salz von 2 Ra, also:

$$\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ O^2 \end{matrix} + Ra^2X^2.$$

Die *Purpureo*- und *Roseokobalt*salze enthalten alle drei Radicale, 1 R und 2 Ra, als Salze.

Durch Umkehrung dieses Verhältnisses zwischen R und Ra, nämlich 2 R und 1 Ra, erstere 2 Aeq. als Salz (Chlorür, Nitrat, Sulfat), und letzteres, 1 Ra, als Hydrat, mit einander verbunden, bilden die eigentlichen Verbindungen des *Fuscokobalt*.

Doch viel anschaulicher als diese Worte wird die folgende Zusammenstellung diese Ansicht verdeutlichen, wenn man nur für R und Ra die oben aufgestellte Bedeutung sich vergegenwärtigen will.

Erste Gruppe. Luteokobalt.

1. Chlorür = Ra^3Cl^3.
2. Luteokobalt-Goldchlorid = $Ra^3Cl^3 + AuCl^3$.
3. Luteokobalt-Platinchlorid = $Ra^3Cl^3 + 3 PtCl^2 + 6 HO$.

4. Jodür $= Ra^3J^3$.

5. Kobaltidcyanid $= Ra^3 . (Co^2Cy^6)$.

6. Nitrat $= \left.\begin{matrix}Ra^3\\(NO^4)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^3\\O^3\end{matrix}$.

7. Sulfat $= \left.\begin{matrix}Ra^6\\(S^2O^4)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^6\\O^6\end{matrix} + 10\,HO$.

8. Carbonat $= \left.\begin{matrix}Ra^6\\(C^2O^2)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^6\\O^6\end{matrix} + 14\,HO$.

9. Hydrocarbonat $= \left.\begin{matrix}Ra^3\\H\\(C^2O^2)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^3\\O\\O^2\end{matrix} + 5\,HO$.

Zweite Gruppe. Purpureo- und Roseokobalt.

10. Roseokobalt-Chlorid $= RCl + Ra^2Cl^2 + 2\,HO$.

11. Roseokobalt-Ferridcyanid $= \left.\begin{matrix}R\\2\,Ra\end{matrix}\right\}Fe^2Cy^6 + 3\,HO$.

12. Roseokobalt-Kobaltidcyanid $= \left.\begin{matrix}R\\2\,Ra\end{matrix}\right\}Co^2Cy^6 + 3\,HO$.

13. Roseokobalt-Nitrat $= \left.\begin{matrix}R\\NO^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}$.

14. Roseokobalt-Sulfat

$$= \left.\begin{matrix}R^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^4\\2\,S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\O^4\end{matrix} + \left\{\begin{matrix}6\,HO\ \text{(Fremy)}\\10\,HO\ \text{(Gibbs u. Genth).}\end{matrix}\right.$$

15. Roseokobalt-Oxalat $= \left.\begin{matrix}R^2\\C^4O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^4\\2\,C^4O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\O^4\end{matrix} + 12\,HO$.

16. Purpureokobalt-Chlorid $= RCl + Ra^2Cl^2$.

17. Purpureokobalt-Platinchlorid $= RCl + Ra^2Cl^2 + 2\,PtCl^2$.

18. Oxals. Purpureokobalt $= \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\C^4O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + H^2O^2$.

19. Saures schwefels. Purpureokobalt $= \left.\begin{matrix}R\\H\\S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + 4\,HO$.

20. Neutrales oxal-schwefels. Purpureokobalt (Gibbs u. Genth)

$$= \left.\begin{matrix}R^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\C^4O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + 12\,HO.$$

21. Saures oxal-schwefels. Purpureokobalt

$$= \left.\begin{matrix}R\\H\\C^4O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + 2\,HO.$$

Dritte Gruppe. Xanthokobalt.

22. Xanthokobalt-Chlorür $= \left.\begin{matrix}R\\NO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}$

23. Xanthokobalt-Goldchlorid $= \left.\begin{matrix}R\\NO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Au\\Cl^3\end{matrix}\right\} + HO.$

24. Xanthokobalt-Platinchlorid $= \left.\begin{matrix}R\\NO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Pt^2\\Cl^4\end{matrix}\right\} + HO.$

25. Xanthokobalt-Quecksilberchlorid $= \left.\begin{matrix}R\\NO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Hg^4\\Cl^4\end{matrix}\right\} + HO.$

26. Xanthokobalt-Ferrocyanür $= \left.\begin{matrix}R\\NO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\(FeCy^3)\end{matrix}\right\} + 6\,HO.$

27. Xanthokobalt-Nitrat $= \left.\begin{matrix}R\\NO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}.$

28. Xanthokobalt-Sulfat $= \left.\begin{matrix}R\\NO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}.$

29. Xanthokobalt-Oxalat $= \left.\begin{matrix}R\\NO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\C^4O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + 4\,HO.$

Vierte Gruppe. Oxykobalt.

30. Oxykobalt-Nitrat $= \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}.$

31. Oxykobalt-Sulfat $= \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + 2\,HO.$

Das erste Glied in diesen Salzen läfst sich aber auch als $\left.\begin{matrix}RO^2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ oder als $\left.\begin{matrix}R\\HO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ betrachten; im ersteren Falle würde diese Gruppe eine Analogie mit den Manganaten : $\left.\begin{matrix}MnO^2\\K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ darbieten.

Fünfte Gruppe. Fuscokobalt.

32. Chlorür $= \left.\begin{matrix}R^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ra\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + 2\,HO.$

33. Sulfat $= \left.\begin{matrix}R^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + 2\,HO.$

34. Nitrat $= \left.\begin{matrix}R^2\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ra\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + 2\,HO.$ (Nitrate grenu, Fremy.)

Fremy's amorphes Fuscobaltiak-Nitrat kann eben so wenig wie dessen *körniges* salzsaures Fuscobaltiak hierher gezählt werden.

Sechste Gruppe. Triaminkobalt von Künzel.

35. Sulfit $= \left.\begin{matrix}R^6\\(S^2O^2)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^6\\O^6\end{matrix} + 2\,HO.$

Endlich kann man Künzel's *schwefligsaures Diaminkobalt-Sesquioxyd* als die vorige Verbindung betrachten, worin statt R^6 hier nur R^4 und co^2 auftreten :

36. $\left.\begin{matrix} R^4 \\ co^2 \\ (S^2O^2)^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^4 \\ O^2 \\ O^6 \end{matrix} + 10\,HO.$

Ueberall finden wir in diesen Kobaltid-Verbindungen entweder 3 co = 2 Co oder 6 co = 4 Co.

Einige der obigen Formeln weichen nicht blofs der Form nach, sondern auch nach ihrem Gehalte, von den bisher angenommenen etwas ab; da es hier zu viel Raum fordern würde diese Zahlenzusammenstellungen beizufügen, so mufs ich jetzt behufs Beweises, dafs obige Ausdrücke den analytisch gefundenen Zahlen theils besser, als die alten Formeln, theils eben so gut entsprechen, sowie auch wegen des Specielleren auf eine eben erscheinende kleine Broschüre verweisen: Ammoniak- und Ammonium-Verbindungen, organische und anorganische; von C. Boedeker; Göttingen 1862; Vandenhoeck & Ruprecht.

II. Darstellung der Wismuthsäure.

Wenn man eine Lösung von Wismuthnitrat mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium im Ueberschufs versetzt, so scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver ab, nur wenig heller als Bleisuperoxyd, und die überstehende Flüssigkeit ist dunkelbraunroth gefärbt.

Ich unternahm mit Herrn O. Deichmann die Untersuchung der Lösung und des Absatzes. Unsere Versuche, in der Lösung ein Doppelcyanür nachzuweisen, waren aber ohne Erfolg; dagegen ergab die Untersuchung des Niederschlags das beachtenswerthe Resultat, dafs hier nicht eine

der Verbindungen entsteht, die nach C. Schrader hauptsächlich aus BiO^4 bestehen, sondern $BiO^5 + 2\,HO$.

Als der braune Niederschlag anhaltend ausgewaschen, wieder vom Filter abgewaschen und in reinem Wasser wiederholt suspendirt und, als das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigte, getrocknet war, zeigte derselbe nun auf rothem Lackmuspapier doch wieder deutliche alkalische Reaction. Eine Probe mit Aetznatron und etwas Milchzucker gekocht (zur Abscheidung des Wismuths), liefs im alkalischen Filtrat etwas Cyangehalt erkennen.

Der ganze Niederschlag wurde defshalb nochmals mit Wasser gekocht und rein ausgewaschen. Jetzt liefs sich im Rückstande weder Cyan, noch Kalium nachweisen.

Es wurde nun das anhaltend auf einem Stubenofen getrocknete braune Pulver im Luftbade getrocknet, wo aber bei allmäliger Steigerung bis 150° C. ein ebenso allmäliger characterloser Wasserverlust eintrat. Er betrug 2,48 pC., dürfte aber wohl kaum als chemisch gebundenes Wasser zu betrachten sein.

2 Grm. von diesem bei 150° C. getrockneten Pulver wurden in einem Porcellanschiffchen im Glasrohr geglüht; ein durchgehender Strom trockener Luft führte das Wasser in ein Chlorcalciumrohr.

Das zurückbleibende rein hellgelbe BiO^3 wog 1,752 Grm., das Wasser betrug 0,128 Grm.; demnach war beim Glühen entwichen an Sauerstoff 2,000 Grm. — (1,752 + 0,128) = 0,120 Grm. Das nähert sich sehr der Zusammensetzung, wie sie gefordert wird von der Formel : $BiO^5 + 2\,HO$:

	berechnet		gefunden
BiO^3	234	87,31	87,6
O^2	16	5,97	6,0
2 HO	18	6,72	6,4
	268	100,00	100,0.

Man sieht daraus auf den ersten Blick, dafs bei der Temperatur von 150° bereits etwas von den 2 Aeq. HO ausgetrieben wurde, wodurch letzteres zu niedrig, die anderen Bestandtheile zu hoch gefunden wurden. Das Verhältnifs von $BiO^3 : O^2$ entspricht sogar genau dem Geforderten :

	berechnet		gefunden
BiO^3	234	93,6	93,6
O^2	16	6,4	6,4
BiO^5	250	100,0	100,0.

Das angewandte Cyankalium, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt, enthielt zwar etwas cyansaures Kali; ein Gegenversuch, ob das cyansaure Kali bei dieser Bildung von BiO^5 betheiligt sei, wurde mit cyansaurem Kali angestellt, zeigte aber, dafs diese Annahme nicht zulässig sei.

Boedeker.

III. Das Verhalten der wasserfreien Blausäure zu Salzsäure;

von *A. Berthold.*

Die Angabe von Pelouze, dafs ein Gemisch gleicher Mafse von wasserfreier Blausäure und rauchender Salzsäure zu einer Krystallmasse gesteht, bei deren Destillation Blausäure, Salzsäure und Ameisensäure nach einander übergehen sollen, während Salmiak zurückbliebe, — läfst es zweifelhaft erscheinen, woraus eigentlich die weifse Krystallmasse vor der Destillation bestanden haben möchte. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Boedeker unternahm ich die folgenden Versuche :

Leitet man trockenes HCl in eine durch hinlängliche Abkühlung vor dem Verdunsten geschützte wasserfreie Blau-

säure, so erfolgt gar keine Einwirkung. Mischt man die wasserfreie Blausäure mit rauchender Salzsäure, so schwimmt die Blausäure wie ein Aether auf der Salzsäure; auch nach längerem Schütteln ist keine Mischung zu erreichen; aber unter gewissen Verhältnissen findet eine heftige plötzliche Einwirkung und Abscheidung weifser Krystalle statt, wodurch das einemal ein grofser Theil der Krystalle aus dem Glase geschleudert wurde, während es vorher ruhig dastand.

Setzt man so viel Alkohol zu der Salzsäure und Blausäure, dafs sich alles gleichförmig mischt, so erfolgt die Zersetzung und Abscheidung der Krystalle ruhig und regelmäfsig. Die ausgeprefsten und mit Alkohol abgespülten Krystalle erwiesen sich, wie schon Kuhlmann angegeben hat, als reines Chlorammonium.

IV. Zur Kenntnifs des Rhodanammoniums und der Harnstoffe;

von *Aug. Husemann.*

Vor einiger Zeit machte ich in diesen Blättern *) von einem Versuche Mittheilung, den ich ganz besonders zum Zweck der Darstellung des bis jetzt noch nicht bekannten *Sulfocarbamids* angestellt habe, eines Körpers, der, wenn er existirte, mit dem Rhodanammonium isomer wäre und, soweit sich bis dahin annehmen liefs, zu diesem in dem nämlichen Verhältnifs stände, wie der Harnstoff zum cyansauren Ammonium. Es war meine Absicht, mich nach Analogie der Bildung des Harnstoffs aus Carbonylchlorür und Ammoniak

*) Bd. CXVII, 229.

der Einwirkung des Chlorürs vom Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak zu bedienen, und ich bemühte mich, dieses Chlorür, das inzwischen von Carius und Fries durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelkohlenstoff erhalten wurde (diese Annalen CXII, 193), durch Einleiten des früher von Baudrimont beschriebenen Einfach-Schwefelkohlenstoffs in erwärmtes Antimonsuperchlorid zu erhalten. Anstatt des Chlorürs entstand aber Kohlenstoffsuperchlorid neben dem niedrigsten Chloride des Schwefels. Einer seitdem von Lyon Playfair gemachten Mittheilung zufolge*) ist das nach Baudrimont's Angaben entstehende Gas nun aber kein Einfach-Schwefelkohlenstoff, sondern ein blofses Gemenge von Kohlensäure (resp. Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff) und Schwefelkohlenstoffdampf, und A. W. Hofmann hat gezeigt**), dafs durch Wechselwirkung zwischen Schwefelkohlenstoff und Antimonsuperchlorid Kohlenstoffsuperchlorid neben Chlorschwefel, Antimonchlorür und Schwefel erzeugt wird. Diese Beobachtungen erklären zur Genüge das Mifslingen meines damals veröffentlichten Versuchs, der hiernach jetzt nichts weiteres als eine Bestätigung der Angabe Hofmann's ist.

Ich habe inzwischen versucht, das problematische Sulfocarbamid nach Analogie der Erzeugung von Amiden und Diamiden durch Einwirkung zusammengesetzter Aether auf Ammoniak oder Aminbasen zu erhalten, also nach dem nämlichen Princip, welches J. Natanson 1856, indem er Kohlensäure-Aethyläther mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzte, mit Erfolg zur künstlichen Darstellung des Harnstoffs in Anwendung gebracht hat. Ich bemühte mich, die Gleichung :

*) Chem. Soc. Qu. Journ. XIII, 248 bis 252.

**) Diese Annalen CXV, 264.

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C^2S^2} \\ (\overset{\prime}{C^4}H^5)^2 \end{matrix}\right\} S^4 + 2\,(NH^3) = 2\,\left(\begin{matrix} \overset{\prime}{C^4}H^5 \\ H \end{matrix}\right| S^2) + C^2N^2H^4S^2$$

Sulfokohlensäure-Aethyläther (Aethylsulfocarbonat) — Aethylmercaptan — Sulfocarbamid

zu realisiren.

Der Sulfokohlensäure-Aethyläther, von Schweizer 1844 entdeckt, von Debus einige Jahre später *) etwas weiter untersucht, wurde von diesen Chemikern in der Weise dargestellt, dafs sie Kaliumsulfocarbonat, welches aus einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfuret sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff als rothe dicke Flüssigkeit ausscheidet, ohne die überstehende alkoholische Flüssigkeit abzugiefsen mit Aethylchlorürgas sättigten, einige Zeit unter öfterem Schütteln stehen liefsen, bis sich Krystalle von Chlorkalium abgesetzt hatten, dann aufs Neue Aethylchlorür einleiteten und so fortfuhren, bis das Kaliumsalz vollständig zersetzt war. Die alkoholische Lösung des gebildeten Aethylsulfocarbonats wurde dann mit Wasser vermischt und das hierdurch ausgeschiedene dicke, mit Schwefelkohlenstoff verunreinigte Oel der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Aethylsulfocarbonat, der bei 240° unzersetzt übergehende Theil des Gemenges (Debus; ich fand diefs bestätigt. Nach Schweizer soll das Sieden bei 160° beginnen, aber der Siedepunkt wegen theilweiser Zersetzung fortwährend steigen), als dicke, klare, goldgelbe Flüssigkeit rein erhalten wurde. Diese Methode, deren ich mich anfangs auch bediente, ist im höchsten Grade zeitraubend und unbequem. Vermuthend, dafs Aethylbromür und Aethyljodür sich besser zur Darstellung des Aethers eignen würden, fand ich diefs experimentell über Erwartung bestätigt. Aethylbromür wirkt weit energi-

---

*) Diese Annalen LXXV, 147.

scher als Aethylchlorür auf das Kaliumsulfocarbonat ein, aber die Vollendung der Zersetzung erfordert, namentlich wenn gröfsere Mengen dem Versuche unterworfen werden, bei gewöhnlicher Temperatur immer noch einen Zeitraum von 4 bis 8 Tagen. Wenn man sich dagegen des Aethyljodürs bedient und dasselbe nach der jüngsten Angabe von Personne mit Hülfe von amorphem Phosphor anstatt des gewöhnlichen bereitet, so kann man sich in einem halben Tage den Sulfokohlensäure-Aethyläther in beliebiger Quantität und auf die bequemste Weise darstellen. Ich verfuhr in folgender Weise :

Darstellung des Sulfokohlensäure-Aethyläthers. — Starke käufliche Natronlauge wird mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt und der entstandenen Lösung von Natriumsulfhydrat ein der angewandten Natronlauge gleiches Volumen derselben Lauge hinzugefügt. Vermischt man diese höchst concentrirte Lösung von Natriumsulfuret mit dem ungefähr erforderlichen Quantum Schwefelkohlenstoff und setzt nun Alkohol oder Aetheralkohol in reichlicher Menge hinzu, so scheidet sich augenblicklich das Natriumsulfocarbonat als dicke rothe Flüssigkeit zu unterst ab. Nachdem es von der überstehenden Flüssigkeit getrennt ist, wird der überschüssig beigemengte Schwefelkohlenstoff durch gelindes Erwärmen abdestillirt. Von dem so gewonnenen flüssigen Natriumsulfocarbonat wird eine beliebige Menge in eine hinreichend geräumige, mittelst gut schliefsenden Korks mit einem gerade aufsteigenden, 3 bis 4 Fufs langen Glasrohr versehene Flasche gebracht und darin mit der doppelten bis dreifachen Menge Alkohol sowie einem beliebigen Quantum Aethyljodür übergossen. Setzt man nun die beiden Flüssigkeitsschichten, welche sich gebildet haben, in eine anhaltende schüttelnde Bewegung, so fängt die Mischung schon nach einigen Minuten an sich zu erwärmen. Die Erwärmung steigt rasch bis fast zum Sieden

der Flüssigkeiten, wobei unzersetzt verflüchtigtes Aethyljodür im aufgesetzten Glasrohr verdichtet wird und wieder zurückfliefst. Bei tüchtigem Schütteln ist die Reaction in einer Viertelstunde beendet. Wenn die untere Schicht von Kaliumsulfocarbonat gänzlich verschwunden ist, so wird in der Regel noch unzersetztes Aethyljodür vorhanden sein. Man fügt alsdann von dem Sulfosalz so lange hinzu, bis von diesem ein letzter Antheil unzersetzt zurückbleibt. War auf der anderen Seite nach Beendigung der Reaction noch viel sulfokohlensaures Kali vorhanden, so wird noch etwas von dem Jodür zugesetzt. Die alkoholische Lösung des Sulfokohlensäureäthers wird nun mit einer reichlichen Menge Wasser vermischt, wodurch der Ueberschufs des Kaliumsalzes gelöst, der Aether aber ausgeschieden wird. Letzterer wird mit Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Der Siedepunkt steigt sehr rasch auf 240^0 und der bei weitem gröfste Theil der Flüssigkeit geht bei dieser Temperatur über.

Einwirkung von Ammoniak auf Sulfokohlensäure-Aethyläther. — 1 Aequivalent des Sulfokohlensäure-Aethyläthers wurde mit 2 Aeq. Ammoniak in alkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Glasrohr anhaltend einer Temperatur von 120^0 C. ausgesetzt. Nach zweitägigem Erhitzen war die gelbe Farbe des Aethers verschwunden und der Inhalt des Rohrs farblos. Er bestand aus einer weingeistigen Lösung von Aethylmercaptan und *Rhodanammonium.* Krystallform und Schmelzpunkt der beim Verdunsten der Flüssigkeit erhaltenen Krystalle, ihr Verhalten in stärkerer Hitze, gegen Eisenoxyd- und Kupferoxydlösungen, so wie endlich ihre Löslichkeitsverhältnisse stimmten so vollständig mit den für Rhodanammonium bekannten Thatsachen überein, dafs kein Zweifel über die Identität mit diesem bestehen konnte. Wurde die Mischung von Aethylsulfocarbonat und weingeistigem

Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 200 bis 210° erhitzt, so beendete sich die Reaction in viel kürzerer Zeit, aber das Resultat war dasselbe.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure-Aethyläther auf Ammoniak entsteht bekanntlich bei gewöhnlicher oder nicht über 100° C. erhöhter Temperatur Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan), und erst bei 160° C. findet die Bildung von Harnstoff statt. Eine dem entsprechende intermediäre Erzeugung von Sulfocarbaminsäure-Aethyläther, erfolgend nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C''^2S^2 \\ (C'^4H^5)^2 \end{matrix}\right\}S^4 + NH^3 = \left.\begin{matrix} H \\ H_{\prime\prime} \\ C''^2S^2 \end{matrix}\right\}N \left.\begin{matrix} \\ C'^4H^5 \end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix} C'^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}S^2$$

habe ich nicht beobachtet. Wenn man Aethylsulfocarbonat mit nur 1 Aeq. Ammoniak einschliefst, so entsteht gleichwohl Rhodanammonium und die Hälfte des Sulfocarbonats entgeht der Zersetzung. — Uebergiefst man letzteres in der Kälte mit weingeistigem Ammoniak, so giebt schon nach wenigen Tagen ein Tropfen des Gemisches mit Eisenoxydsalzen die tief blutrothe Färbung.

Ich will hier gleich bemerken, dafs der *Sulfokohlensäure-Aethylglycoläther* $= \left.\begin{matrix} C''^2S^2 \\ C''^4H^4 \end{matrix}\right\}S^4$, den ich weiter unten beschreiben werde, mit Ammoniak in ganz analoger Weise zerfällt, nämlich in Rhodanammonium und Aethylglycolmercaptan. Auch das *Methyl-*, *Amyl-* und *Allylsulfocarbonat*, die ich in gleicher Weise wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt habe, zeigen die nämliche Zersetzung.

Einwirkung von Anilin auf Sulfokohlensäure-Aethyläther. — Da die erwähnte Bildungsweise des Rhodanammoniums ohne Zweifel einiges theoretisches Interesse darbietet, so war ich bemüht, neue Argumente herbeizuschaffen, die die eine

oder andere Schlufsfolgerung zu stützen geeignet wären. Es mufste zunächst nicht ohne Bedeutung sein, das Verhalten der Sulfokohlensäureäther gegen Aminbasen kennen zu lernen. Ich schlofs defshalb 1 Aeq. Aethylsulfocarbonat mit 2 Aeq. Anilin und etwas absolutem Alkohol in ein Rohr ein und erhitzte mehrere Tage lang auf 160 bis 180° C. Die Einwirkung der beiden Substanzen auf einander ist eine sehr träge, indefs erfolgt sie, wie ich mich nachher überzeugte, auch durch anhaltendes Erhitzen der weingeisthaltigen Mischung im offenen Kochfläschchen, das mit aufgesetztem, gerade aufsteigendem, sehr langem Kühlrohr versehen ist. Das Gemisch, welches sich nach dem Erhitzen äufserlich wenig verändert zeigte (vermuthlich, weil die Zersetzung doch nur eine unvollständige war), setzte nach dem Verdunsten des Alkohols im Laufe einiger Tage warzenförmig gruppirte Krystalle ab und verwandelte sich zuletzt fast seiner ganzen Masse nach in einen dicken Krystallbrei. Nachdem die Krystalle zwischen Fliefspapier abgeprefst und wiederholt aus Alkohol und Aetheralkohol umkrystallisirt waren, wurden sie blendend weifs und seideglänzend in Form äufserst dünner Blättchen erhalten. Sie stimmten in allen Eigenschaften durchaus überein mit dem nach A. W. Hofmann's Angabe durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin entstehenden *Diphenylsulfocarbamid,* und ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C''^2S^2 \\ (C'^4H^5)^2 \end{matrix}\right\}S^4 + 2\,N\left\{\begin{matrix} C^{12}H'^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. = 2\left(\begin{matrix} C^4H'^5 \\ H \end{matrix}\right\}S^2\Big) + C^2N^2H^2(C^{12}H'^5)^2S^2.$$

Durch Erhitzen von 1 Aeq. des Aethylsulfocarbonats mit 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Ammoniak gelang es mir nicht, das Phenylsulfocarbamid Hofmann's darzustellen; es entstanden Rhodanammonium und Diphenylsulfocarbamid neben Aethylmercaptan.

Ich bin augenblicklich mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt, halte es aber nicht für zweifelhaft, dafs sich andere Aminbasen durchaus analog verhalten, dafs Amylamin z. B. bei gleicher Behandlung Diamylsulfocarbamid und Aethylamin Diäthylsulfocarbamid liefern werden. Acetamid und Succinamid waren bei 190° ohne Wirkung auf Aethylsulfocarbonat; möglich indefs, dafs diese in noch höherer Temperatur eintritt.

Wenn die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen auch noch mancher Ergänzung bedürfen, so glaube ich doch, dafs sie im Zusammenhang mit dem Bekannten hinreichen, um daran einige theoretische Betrachtungen zu knüpfen. Die sogenannten rationellen Formeln, welche man dem Rhodanammonium (und den übrigen Rhodanverbindungen) beigelegt hat und beilegt, bringen dasselbe entweder mit dem Cyan oder mit dem Schwefelkohlenstoff in Connex. Wir begegnen folgenden Vorstellungen über die Atomgruppirung im Rhodanammonium :

1) NH^4S, C^2NS; 2) NH^4, C^2NS^2;

3) $\left.\begin{matrix} C^2N \\ NH^4 \end{matrix}\right\} S^2$; 4) $N\left\{\begin{matrix} C^2S^2 \\ NH^4 \end{matrix}\right.$.

Die beiden zuletzt angeführten Formeln sind die in der jüngsten Zeit am meisten in Anwendung gebrachten, weil sie die nahe Beziehung, welche ohne alle Frage zwischen den sogenannten Cyansäureverbindungen und den Rhodanverbindungen besteht, am besten hervortreten lassen. Sie unterscheiden sich aber beide wesentlich dadurch, dafs die eine voraussetzt, der Kohlenstoff existire darin in der Form von Cyan, die andere, er sei mit Schwefel zu dem Radical Sulfocarbonyl zusammengetreten. Für die gröfsere

Wahrscheinlichkeit der letzteren Annahme lassen sich ganz besonders die *Zersetzungen* anführen, welche beide Reihen von Verbindungen unter dem Einflufs der verschiedensten Agentien erleiden. Die *Synthese* dieser Körper sprach dagegen mit eben so grofser, ja gröfserer Bestimmtheit für die erste Ansicht. Jedenfalls aber, mochte man nun der einen oder anderen Schreibweise huldigen, waren beide geeignet, den Unterschied auszudrücken, welchen man zwischen den isomeren Verbindungen „Harnstoff" und „cyansaures Ammonium" anzunehmen gezwungen war, und welcher voraussichtlich in der nämlichen Weise zwischen dem problematischen „Sulfocarbamid" und dem „Rhodanammonium" existirte.

Die vorstehend gemachten Mittheilungen über die Bildung von Rhodanammonium und Diphenylcarbamid aus Aethylsulfocarbonat scheinen mir nun in Bezug auf diese Fragen zweierlei zu beweisen. Einmal liefern sie einen *synthetischen* Beleg für die Existenz des Radicals Sulfocarbonyl im Rhodanammonium, und dieser erlaubt einen Rückschlufs auf die Cyansäureverbindungen. Zweitens aber folgt daraus, *dafs das eine der den beiden sauerstoffhaltigen Verbindungen „Harnstoff und cyansaures Ammonium" entsprechenden schwefelhaltigen Glieder nicht existirt*; denn die Annahme einer metameren Umsetzung, welche das primär gebildete Sulfocarbamid im Moment der Entstehung in Rhodanammonium erleide, halte ich unter den gegebenen Verhältnissen für durchaus unzulässig.

Ich will noch auf eine andere, schon seit beinahe 30 Jahren bekannte Thatsache hinweisen, welche die eben ausgesprochenen Folgerungen bestätigt. Bekanntlich hat A. W. Hofmann im Laufe der letzten 10 bis 12 Jahre eine Reihe von schwefelhaltigen Körpern, die seiner Annahme nach dem Harnstoff entsprechen und gleich diesem Diamide sein sollen, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aminbasen er-

halten; so das Diphenylsulfocarbamid, wie schon erwähnt, aus Schwefelkohlenstoff und Anilin, das Diamylsulfocarbamid aus Schwefelkohlenstoff und Amylamin, das Diäthylsulfocarbamid aus Schwefelkohlenstoff und Aethylamin. Seine Versuche machen es zum Theil gewifs, zum Theil im hohen Grade wahrscheinlich *), dafs die Bildung dieser Körper in zwei Phasen und nach folgenden Gleichungen stattfindet :

a. $$2\left(N\left\{\begin{matrix}C'^{12}H^5 \\ H^2\end{matrix}\right.\right) + C^2S^4 = \left.\begin{matrix}[(C''^2S^2)(C^{12}H'^5)HN] \\ [(C^{12}H^5)H^3N)]\end{matrix}\right\}S^2$$

Phenylamin — Phenylsnlfocarbaminsaures Phenylammonium.

b. $$C^{26}H^{14}N^2S^4 = H^2S^2 + N^2\left\{\begin{matrix}C''^2S^2 \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right.$$

Phenylsulfocarbamins. Phenylammonium — Diphenylsulfocarbamid.

Mit Rücksicht auf das weiter unten Anzuführende möchte ich diesen Vorgang so interpretiren :

α. $$2\left(N\left\{\begin{matrix}C'^{12}H^5 \\ H^2\end{matrix}\right.\right) + C''^2S^2 \,|\, S^2 = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ [(C'^{12}H'^5)^2H^2N] \\ C''^2S^2\end{matrix}\right\}N \\ H\end{matrix}\right\}S^2$$

Sulfocarbamins. Diphenylammonium.

β. $$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ [(C'^{12}H^5)'^2H^2N] \\ C''^2S^2\end{matrix}\right\}N \\ H\end{matrix}\right\}S^2 = H^2S^2 + \left.\begin{matrix}[(C'^{12}H^5)'^2H^2N] \\ C''^2S^2\end{matrix}\right\}N$$

Sulfocarbamins. Diphenylammonium — Diphenylammonium-sulfocarbimid (Diphenylsulfocarbamid).

In den Jahren 1822 bis 1825 hat nun Zeise einige Abhandlungen veröffentlicht **), welche die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Ammoniak zum Gegenstand haben.

---

*) Diese Annalen CXV, 260 bis 263.

**) Schweigger's Journ. XXXV, XXXVI, XLI u. XLIII.

Er zeigte, dafs aus einer Mischung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff und einer schwachen Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol sich nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zuerst feine weifse, an der Luft sich röthende Krystalle von Ammoniumsulfocarbonat absetzen, dafs darauf, namentlich nach dem Abkühlen der Mischung auf 0°, eine reichliche, aus langen gelben Nadeln bestehende Krystallisation von *sulfocarbaminsaurem Ammonium* anschiefst (Zeise nahm diese Verbindung damals für Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanammonium), und dafs die wässerige oder alkoholische Lösung des letzteren, welche anfangs Eisenoxydsalze schwarz fällt, nach einiger Zeit dieselben blutroth färbt, weil sie nämlich beträchtliche Mengen von *Rhodanammonium* enthält. Debus hat später diese Untersuchung wieder aufgenommen *) und die Bedingungen näher festgestellt, unter denen die erwähnten drei Körper gebildet werden. Er fand, dafs bei Anwendung verdünnterer Auflösungen in Alkohol und bei einer Temperatur von 10 bis 15° vorzugsweise sulfocarbaminsaures Ammonium entsteht, während in concentrirteren Flüssigkeiten und bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. überwiegend Ammoniumsulfocarbonat und Rhodanammonium erzeugt werden, so wie dafs das sulfocarbaminsaure Ammonium sich in feuchter Luft in Rhodanammonium zersetzt. Bei Wiederholung dieser Versuche findet man leicht, dafs das sulfocarbaminsaure Ammonium in seinen Auflösungen sich in der Kälte langsamer, beim Erwärmen aber sehr rasch geradeauf in Schwefelwasserstoff und Rhodanammonium spaltet. Offenbar erfolgt die Bildung der drei Verbindungen in folgender Weise :

---

*) Diese Annalen LXXIII, 26 bis 34.

a. $$2\,(NH^3) + C^2S^2\{S^2 = \begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ NH^4\\ C^2S^2\end{array}\right\}N\\ \;\;H\;\{S^2\end{array}$$

Sulfocarbamins-Ammonium.

b. $$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ NH^4\\ C^2S^2\end{array}\right\}N\\ \;\;H\;\{S^2\end{array} = H^2S^2 + \left.\begin{array}{l}NH^4\\ C^2S^2\end{array}\right\}N$$

Rhodanammonium.

c. $$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ NH^4\\ C^2S^2\end{array}\right\}N\\ \;\;H\;\{S^2\end{array} + H^2S^2 = \left.\begin{array}{l}(NH^4)^2\\ C^2S^2\end{array}\right\}S^4$$

Ammoniumsulfocarbonat.

Diese Entstehungsweise des Rhodanammoniums ist also durchaus analog der oben erwähnten Bildung der Sulfocarbamide aus Schwefelkohlenstoff und Aminbasen. Halten wir sie zusammen mit der von mir beobachteten Bildungsweise des Rhodanammoniums aus Aethylsulfocarbonat und Ammoniak und des Diphenylsulfocarbamids aus Aethylsulfocarbonat und Anilin, so liegt, wenn überhaupt aus analoger Entstehung gleiche Gruppirung der Atome gefolgert werden darf, der Schlufs nahe: *„das Rhodanammonium hat gleiche Constitution mit den Sulfocarbamiden Hofmann's, und da diese wiederum, was die Art ihrer Bildung und Zersetzung anbetrifft, grofse Aehnlichkeit mit dem Harnstoff zeigen, so mufs auch diesem entweder die nämliche, oder doch eine ähnliche Atomgruppirung beigelegt werden."*

Dieser Schlufs mag wenigstens in Bezug auf den Harnstoff auf den ersten Blick auffallend erscheinen. Es bestehen allerdings Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten des Harnstoffs und des Rhodanammoniums, aber dieselben sind, glaube ich, nicht solcher Art, dafs sie sich nicht durch den Einflufs erklären liefsen, den nothwendig die Verschiedenheit der Radicale auf die Eigenschaften der beiden Ver-

bindungen ausüben mufs. Niemand wird die analoge Constitution von Aethylalkohol und Aethylmercaptan bezweifeln, und doch bestehen mancherlei Verschiedenheiten in Betreff des chemischen Verhaltens beider Körper. — Es lag nahe, einen Versuch anzustellen, der, wenn er bejahend ausgefallen wäre, jenen Ausspruch nicht unwesentlich unterstützt hätte; ich meine den Versuch, ob das Rhodanammonium wie der Harnstoff einer Substitution von Alkohol- oder Säureradicalen fähig sei. Ich schlofs Rhodanammonium mit Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol in ein Glasrohr ein und erhitzte einige Stunden auf 120° C. Die Producte der Wechselwirkung waren *Jodammonium* und *Rhodanäthyl*. Das Resultat des Experiments war also ein negatives, aber diefs beweist noch nichts gegen die oben ausgesprochene Ansicht. Wir finden vielfach, dafs von zwei einander entsprechenden Verbindungen, von denen die eine Schwefel an Stelle des Sauerstoffs der anderen enthält, die schwefelhaltige die unbeständigere und am leichtesten molecularen Veränderungen unterworfene ist. Ich will nur an das carbaminsaure Ammonium, das Product der Einwirkung von trockener Kohlensäure auf Ammoniak, erinnern, welches in wässeriger Lösung oder an feuchter Luft 2 At. HO aufnimmt und sich in kohlensaures Ammonium verwandelt, während das sulfocarbaminsaure Ammonium unter gleichen Verhältnissen in Rhodanammonium übergeht, unter Elimination von 2 At. HS. Es scheint ferner, als ob das Radical Sulfocarbonyl die basischen Eigenschaften der Ammoniak- und Ammoniumgruppen, indem es in dieselben eintritt, mehr herabdrückt, als das entsprechende Carbonyl. Der Harnstoff ist noch eine schwache Basis, das Rhodanammonium nicht mehr; die Cyansäure verbindet sich mit Salzsäure, die Rhodanwasserstoffsäure nicht. Der Aethylharnstoff, basischer noch als der Harnstoff, vermag die durch Einwirkung von Jodäthyl auf letzteren entstehende

Jodwasserstoffsäure zu binden und damit eine salzartige Verbindung einzugehen; es findet defshalb Substitution statt und es entsteht ein einziger Atomcomplex. Beim Rhodanammonium verläuft die Einwirkung defshalb in anderer Weise, weil selbst das Aethylrhodanammonium, wenn es existirte, noch keine basische Eigenschaften besäfse und die eventuell entstehende Jodwasserstoffsäure nicht zu binden vermöchte. Das Product der Wechselwirkung sind demnach zwei Verbindungen : Jodammonium und Rhodanäthyl. — Harnstoff zerfällt beim raschen Erhitzen in Ammoniak und Cyanursäure; Rhodanammonium zersetzt sich in gleicher Weise in Ammoniak und Sulfocyansäure, nur kann diese bei der Zersetzungstemperatur nicht bestehen, sondern zerfällt sofort nach der Gleichung :

$$4\left(N\left\{\begin{matrix} C^2S^{2\,\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right.\right) = C^6N^4 + C^2S^4 + 4\,HS$$

in Mellon, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff. Harnstoff liefert beim Kochen mit Kalilauge kohlensaures Kali und Ammoniak; Rhodanammonium giebt, wie ich gefunden habe, mit Kaliumsulfhydrat sulfokohlensaures Kali und Ammoniak. Allerdings entwickelt Rhodanammonium mit kalter Kalilauge Ammoniak, Harnstoff nicht; aber es darf nicht vergessen werden, dafs wir es hier nicht mit Verbindungen zu thun haben nach Art der Ammoniumsalze und dafs daher die gewöhnlichen Affinitätsverhältnisse hier keine Anwendung finden können. Auch mufs wohl berücksichtigt werden, dafs die Radicale C^2O^2 und C^2S^2 der beiden Verbindungen den chemischen Character derselben wesentlich mit bestimmen, und dafs diese Radicale nicht homolog, sondern qualitativ verschieden sind.

Wenn nun Rhodanammonium mit den Sulfocarbamiden Hofmann's gleiche Lagerung der Atome besitzt und der

Harnstoff wenigstens ähnlich constituirt ist, was gilt dann von den sogenannten Cyansäureverbindungen und den übrigen Rhodaniden? Ich nehme keinen Anstand, beiden Reihen von Verbindungen gleiche chemische Constitution mit dem Rhodanammonium beizulegen. Welches nun aber der Ausdruck für diese Constitution ist, der mit den Thatsachen am besten im Einklang steht, darüber möchte ich hier noch einige Bemerkungen machen.

Sobald es feststeht, dafs die Sulfocarbamide und das Rhodanammonium das Radical C^2S^2 enthalten, und dafür sprechen doch mit Entschiedenheit sämmtliche Zersetzungen und die angeführten Bildungsweisen dieser Körper, wenn ferner für die Harnstoffe und Cyanate das Nämliche gilt in Bezug auf das Radical C^2O^2, so kann kein Zweifel darüber sein, dafs alle diese Verbindungen substituirte Ammoniake sind. Es bleibt nur die einzige Frage zu entscheiden, ob wir sie als *Monamide* oder als *Diamide* zu betrachten haben. Hofmann und mit ihm die Mehrzahl der Chemiker neigen der letzteren Ansicht zu. Der Harnstoff ist ihnen das Amid der zweiatomigen Kohlensäure, also ein Diamid. Dafür sprechen, abgesehen von einigen weniger bedeutenden Belegen (siehe z. B. Hofmann, Compt. rend. LII, 1011) vor Allem die allmälige Verwandlung des Harnstoffs in wässeriger Lösung in kohlensaures Ammoniak unter Aufnahme von Wasser, das Verhalten gegen salpetrige Säure und ferner die Natanson'schen Bildungsweisen desselben. Diese Gründe beweisen nun aber meiner Ansicht nach genau eben so viel für die

Formeln $N\left\{\begin{matrix} \overset{''}{C^2O^2} \\ NH^{4\prime} \end{matrix}\right.$ oder $N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ N\left\{\begin{matrix} \overset{''}{C^2O^2} \\ H \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$, als für die Formel $N^2\left\{\begin{matrix} \overset{''}{C^2O^2} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right.$;

sie lassen sich mit der Annahme, dafs der Harnstoff das Imid der Kohlensäure ist, worin an der Stelle von 1 At. H das

einatomige Radical NH^4 steht, völlig eben so gut in Einklang bringen, als mit der anderen, dafs derselbe das Amid der Kohlensäure sei. Zu Gunsten der ersten Ansicht lassen sich aber noch einige sehr gewichtige Gründe anführen. In erster Reihe mufs hier der schon oft geltend gemachte Umstand aufs Neue hervorgehoben werden, dafs der Harnstoff sowohl wie seine Derivate, mit einziger Ausnahme vielleicht des Diphenylcarbamids (Carbanilids), sämmtlich nur 1 Atom einer einatomigen Säure zu binden vermögen, und dafs, zufolge der Arbeiten von Hlasiwetz*), die zweiatomigen Säuren 2 Atome Harnstoff zu ihrer Sättigung erfordern. Als weiteren Grund glaube ich auch die hier vertheidigte Analogie zwischen den Harnstoffen und dem Rhodanammonium anführen zu können. Wenn auch für letzteres an sich die Formel $N^2\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C^2}S^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right.$ zulässig wäre, so ist diefs doch nicht mehr der Fall, sobald man die übrigen Rhodanverbindungen in Berücksichtigung zieht. Für diese eine andere Constitution annehmen zu wollen, als für das Rhodanammonium, wäre geradezu eine Ungereimtheit; bei Annahme des Radicals C^2S^2 ist aber nur eine einzige rationelle Formel für sie möglich, die Formel $N\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C^2}S^2\\ M\end{matrix}\right.$.

Diese Formel erlaubt noch einen anderen Rückschlufs. Wenn der Harnstoff auch als Monamid aufgefafst wird, so sind immer noch zwei verschiedene Ausdrücke für denselben möglich, die Formeln $N\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C^2}O^2\\ \overset{\prime}{N}H^4\end{matrix}\right.$ und $N\left\{\begin{matrix}H^2\\ N\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C^2}O^2\\ H^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$.

---

*) Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien, März 1856.

Ich will hier eines Versuches erwähnen, den ich schon vor längerer Zeit auf Veranlassung von Herrn Prof. Bödeker anstellte, um die Frage zu entscheiden, ob dem Harnstoff, wenn monatom, nicht etwa die Formel $N\left\{\begin{matrix}H^2\\ N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ H^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$ zukomme. Derselbe fiel gegen diese Annahme aus. Herr Prof. Bödeker machte mich darauf aufmerksam, dafs, wenn der Harnstoff die zuletzt aufgeführte Atomgruppirung besitze, es nothwendig zwei verschiedene Aethylharnstoffe geben müsse, nämlich :

1) einen Aethylharnstoff von der Formel $N\left\{\begin{matrix}H^2\\ N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ (\overset{'}{C^4H^5})H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$, entstehend nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Cyansäure-Aethyläther}}{N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ \overset{'}{C^4H^5}\end{matrix}\right.} + NH^3 = N\left\{\begin{matrix}H^2\\ N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ (\overset{'}{C^4H^5})H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

2) einen Aethylharnstoff von der Formel $N\left\{\begin{matrix}(C^4H^5)H\\ N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ H^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$, entstehend nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Cyansäure}}{N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Aethylamin.}}{N\left\{\begin{matrix}\overset{'}{C^4H^5}\\ H^2\end{matrix}\right.} = N\left\{\begin{matrix}(\overset{'}{C^4H_5})H\\ N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ H^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Analog der Zersetzung, welche nach Limpricht der Diäthylharnstoff beim Ueberleiten von gasförmiger Salzsäure erleidet *), und welche sich nach folgender Gleichung vollzieht :

$$N^2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ (\overset{'}{C^4H^5})^2\\ H^2\end{matrix}\right. + 2\,HCl = (N\left\{\begin{matrix}\overset{'}{C^4H^5}\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right.)Cl + (N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C^2O^2}\\ \overset{'}{C^4H^5})Cl\\ H\end{matrix}\right.$$

---

*) Diese Annalen CV, 396.

war für den Aethylharnstoff Nr. 1 eine Spaltung nach der Gleichung :

$$N\left\{\begin{matrix} H^2 \\ N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2 \\ (C^4H^5)H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + 2\,HCl = NH^4Cl + (N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2 \\ C^4H^5)Cl \\ H \end{matrix}\right.$$

und für den Aethylharnstoff Nr. 2 nach folgender Gleichung zu erwarten :

$$N\left\{\begin{matrix} (C^4\overset{\prime}{H}{}^5)H \\ N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + HCl = (N\left\{\begin{matrix} C^4\overset{\prime}{H}{}^5 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right.)Cl + N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2 \\ H \end{matrix}\right. .$$

Der nach Nr. 1 dargestellte Aethylharnstoff zerfiel bei der Behandlung mit Salzsäuregas nun aber nicht in der erwarteten Weise, sondern er lieferte Aethylammoniumchlorid und Cyanursäure, also die Spaltungsproducte, welche der zweite Aethylharnstoff liefern sollte. Der entsprechende Versuch mit dem Aethylharnstoff Nr. 2 unterblieb, zum Theil weil hier mit aller Sicherheit anzunehmen war, dafs das Resultat dasselbe sein würde. Beide Aethylharnstoffe scheinen also identisch zu sein, und es läfst sich aus dem Versuche folgern, dafs von den beiden Ausdrücken, welche den monatomen Character des Harnstoffs und seiner Analoge zu repräsentiren geeignet sind, die Formel $N\left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ NH^4 \end{matrix}\right.$ die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Auch Volhard machte kürzlich (diese Annalen CXIX, 348) in einer Abhandlung über mehratomige Harnstoffe die Mittheilung, dafs die beiden Aethylharnstoffe unter dem Einflufs zersetzender Agentien gleiche Producte liefern, obgleich er sie für verschieden hält und namentlich angiebt, dafs sie einige Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen.

Es bleibt noch eine Frage zu erörtern, welche der Annahme, dafs auch der Harnstoff mit den anderen hier er-

wähnten Verbindungen gleiche chemische Constitution besitze, einige Schwierigkeit bereitet. Was wird bei dieser Auffassung aus dem mit dem Harnstoff isomeren Körper, dem *cyansauren Ammonium?* Aus den von Liebig und Wöhler über diese Verbindung gemachten Angaben *) erhellt, dafs sie ein basisches Salz ist. Sie verwandelt sich beim Liegen an der Luft, oder in wässeriger Lösung, oder beim Schmelzen immer nur *unter Freiwerden von Ammoniak* in Harnstoff. Hält man diesen Umstand mit dem zusammen, was über die Entstehung und das chemische Verhalten dieses Körpers bekannt ist, so scheint es nicht gerade ungereimt zu sein, denselben als ein Substitutionsproduct des Harnstoffs aufzufassen, als $N\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\NH^3(NH^4)\end{matrix}\right.$, also als Harnstoff, worin 1 Atom H durch 1 At. NH^4 ersetzt ist. Seine Bildung z. B. würde sich einfach durch folgende Gleichung erklären :

$$N\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right. + 2\,NH^3 = N\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\NH^3(NH^4)\end{matrix}\right.$$

und sein Verhalten gegen Säuren, wie folgt :

$$N\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\NH^3(NH^4)\end{matrix}\right. + 2\,HCl = 2\,NH^4Cl + N\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right. .$$

Während der Harnstoff mit wässeriger Salzsäure sich in salzsauren Harnstoff verwandelt, veranlafst die complicirtere Ammoniumgruppe im cyansauren Ammonium das Zerfallen der Verbindung in Ammoniak und Cyansäure.

Diese Schwierigkeit fällt, wenn der Harnstoff aus der Reihe der nach der allgemeinen Formel $N\left\{\begin{matrix}C^2X^2\\M\end{matrix}\right.$ zusammengesetzten Monamide heraustritt und die andere monatome Formel $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\N\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$ erhält. Es tritt alsdann das cyansaure Am-

*) Pogg. Ann. XX, 393.

monium an seinen Platz in die Gruppe der sogenannten Cyanate, und es werden damit zugleich die Bedenken beseitigt, welche allerdings aus dem in mancher Hinsicht abweichenden Verhalten der cyansauren Salze einerseits und des Harnstoffs andererseits erwachsen.

V. Ueber den Sulfokohlensäure-Aethylglycoläther (Aethylensulfocarbonat);

von *Demselben.*

Vermuthend, dafs nach Analogie der Darstellung des Aethylsulfocarbonats auch das bis dahin noch unbekannte Aethylensulfocarbonat zu erhalten sein würde, übergofs ich in einer Flasche mit aufgesetztem langem Kühlrohr das im vorigen Aufsatz erwähnte flüssige Natriumsulfocarbonat mit einer Mischung von Aethylenbromür und absolutem Weingeist. Ich erwartete eine Wechselwirkung beider Substanzen nach folgender Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C^2}S^2\\ Na^2\end{matrix}\right\}S^4 + \left.\begin{matrix}C^4\overset{''}{H^4}\\ Br^2\end{matrix}\right\} = 2\,NaBr + \left.\begin{matrix}\overset{''}{C^2}S^2\\ C^4\overset{''}{H^4}\end{matrix}\right\}S^4$$

Natriumsulfocarbonat — Aethylenbromür — Aethylensulfocarbonat.

Nach kurzem Schütteln fand Erwärmung statt, die sich schnell bis zum wallenden Kochen der Mischung steigerte. Die Reaction erforderte kaum zehn Minuten zu ihrer Vollendung, und an die Stelle der vorher zu unterst befindlichen dunkelbraunrothen Schichte von Natriumsulfocarbonat war eine sehr dicke, schwere, ölige, goldgelbe Flüssigkeit getreten. Die überstehende alkoholische Schicht schied nach dem Vermischen mit Wasser nur noch wenig von derselben

Flüssigkeit aus, die also im Gegensatz zum Aethylsulfocarbonat in Alkohol schwer löslich war. Sie wurde getrennt und durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknet.

Da ein vorläufiger Versuch gezeigt hatte, dafs sie in hohem Grade schwerflüchtig sei und nur theilweise unzersetzt destillirt werden konnte, so suchte ich die Destillation dadurch zu erleichtern, dafs ich während derselben durch die Flüssigkeit, welche in einem Oelbade einer beträchtlich unter ihrem Siedepunkte liegenden Temperatur ausgesetzt war, fortwährend einen raschen Strom von trockenem Wasserstoffgas leitete.

Nach kurzem Erhitzen begann sich im Halse der Retorte eine gelbliche krystallinische Masse anzusammeln, die nur durch Erwärmen mittelst einer Spiritusflamme in die Vorlage getrieben werden konnte, und zugleich bedeckten sich die Wandungen der Vorlage mit äufserst zarten, feinen, weifsen Krystallen. Bald hörte aber das Ansetzen dieses krystallinischen Körpers ganz auf, obgleich die Menge desselben in Vergleich zu dem Quantum der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit äufserst gering war. Es condensirten sich nun gelbe Tröpfchen in dem Retortenhalse, aber so langsam, dafs erst durch stärkeres Erhitzen über freiem Feuer eine gröfsere Menge eines röthlichgelben flüssigen Destillats erhalten werden konnte. Dabei schwärzte sich der schon vorher sehr dunkel gewordene Retorteninhalt bald in so bedeutendem Grade, dafs von der weiteren Destillation Abstand genommen werden mufste.

Der zuerst übergegangene *krystallinische Körper* löste sich in Alkohol, besser noch in Aether. Aus der ätheralkoholischen Lösung setzten sich beim freiwilligen Verdunsten glasglänzende, säulen- und tafelförmige, sehr scharf ausgebildete, bis 3 Linien grofse Krystalle ab, die beim noch-

maligen Umkrystallisiren völlig *farblos* wurden, bei 120° schmolzen, bei stärkerem Erwärmen vollkommen und sehr schön sublimirten und einen furchtbar heftigen, zwiebelartigen, die Augen stark reizenden Geruch besafsen. Es lag nahe, diesen Körper für ein durch weitere Einwirkung von Elaylbromür auf das eigentliche Aethylensulfocarbonat entstehendes Product zu halten, da während des Ansetzens der Krystalle im Retortenhalse eine starke Entwickelung von sauer reagirenden Dämpfen stattfand. In gröfserem Mafsstabe angestellte Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Der Körper läfst sich in beliebiger Menge durch längeres Erhitzen von Aethylensulfocarbonat mit Aethylenbromür bei einer Temperatur von 180 bis 200° darstellen. Ich bin mit der Untersuchung desselben beschäftigt und werde in Kurzem weitere Mittheilungen darüber machen.

Der gröfsere Theil des der Destillation unterworfenen Fluidums war, wie ich erwähnte, als dicke braunschwarze Flüssigkeit in der Retorte zurückgeblieben. Es wurde Aether darauf geschüttet, der sich bald dunkelgelb färbte. Als eine Probe desselben auf einem Uhrgläschen der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, bedeckte sich das Gläschen mit einem Haufwerk sternförmig sich durchkreuzender, *sattgelb* gefärbter Nadeln. Ich behandelte nun den Retorteninhalt so lange mit Aether, bis er dem bei weitem gröfsten Theile nach in Lösung gegangen war. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden, nachdem ich mich zuvor überzeugt hatte, dafs bei dem Versuche, den Aether durch Abdestilliren wieder zu gewinnen, die gröfste Menge des gelösten Körpers sich als ölförmige Schicht ausscheidet, welche erst allmälig, wenn sie mit Aether übergossen längere Zeit an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen wird, krystallinisch erstarrt, in offenen Glasschalen der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Gerade die durch rasches Verdampfen des Aethers erzeugte Kälte befördert die Krystallisation ungemein. Nachdem der Aether zum gröfseren Theile verflüchtigt war, hatten sich am Boden der Schalen eine Menge der schönsten goldgelben, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll langen Krystalle angesetzt, welche mit so characteristischen Flächen versehen waren, dafs ihre Form auf den ersten Blick bestimmt werden konnte.

Das bei der Destillation der primären Flüssigkeit übergegangene gelbrothe ölige Destillat gab bei gleicher Behandlung, aber ungleich schwieriger, die nämlichen Krystalle.

Ich stellte nun gröfsere Mengen des gelben öligen Körpers dar, und zwar aus Sparsamkeitsrücksichten mit Hülfe von Aethylenchlorür an Stelle des Aethylenbromürs. Die Reaction desselben auf das Natriumsulfocarbonat ist eine bei weitem weniger energische, und man thut gut, sie durch Erwärmen zu unterstützen, da eine Selbsterhitzung nicht stattfindet. Auch bei künstlicher Erwärmung erfordert indefs die Vollendung der Einwirkung einige Tage. Das gelbe Product wurde, ohne zu destilliren, gleich mit Aetheralkohol behandelt. Es löste sich beinahe vollständig, wenn auch sehr träge, und die Lösung lieferte bei freiwilliger Verdunstung die schönsten goldgelben Krystalle.

Die Krystalle sind Combinationen eines Rhombenoctaëders, eines rhombischen Prismas, welches die vorherrschende Form ist und auf dessen Flächen die Octaëderflächen aufgesetzt sind, und eines Makrodomas. Beim freiwilligen Verdunsten einer rein alkoholischen Lösung in offenen weiten Glasschalen treten die Flächen des Prismas noch mehr hervor, während diejenigen der rhombischen Pyramide und des Domas weniger gut gerathen. Ich habe aus solchen Lösungen Krystalle erhalten, die eine Länge von 2 bis $2^1/_2$ Zoll hatten. Sie sind, wie mehrfach erwähnt, von goldgelber Farbe und vollkommen

durchsichtig. Alkohol löst sie träge, besser lösen sie sich in Aetherweingeist und Aether, ungemein leicht werden sie von Schwefelkohlenstoff, Benzin und Chloroform gelöst. Wasser nimmt nichts davon auf. Das beste Lösungsmittel des Körpers zur Erzielung von Krystallen ist Aetherweingeist; aus Chloroform und Benzin krystallisirt er nicht, aus Schwefelkohlenstoff wird er wegen der mit der Verdunstung verbundenen bedeutenden Kälteerzeugung als krystallinische Masse erhalten. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 36°,5 C. Einmal geschmolzen erstarren sie für sich nur äufserst schwierig, bei warmer Sommertemperatur gar nicht wieder. Ihr spec. Gewicht wurde unter Wasser bestimmt und zu 1,4768 gefunden. Nach den von Boedeker aufgestellten Principien über die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung der Körper berechnet sich das spec. Gewicht zu 1,471, wie die folgende Uebersicht ergiebt :

48 C^4H^4	=	1344	=	209	Vol.
48 C^2	=	576	=	32	Vol.
48 S^6	=	4608	=	252	Vol.
48 Aeq.	=	6528	=	493	Vol. à 13,241

$$\frac{13,241}{9} = d = 1,471.$$

Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennen sie vollständig mit blauer, gelb gesäumter Flamme.

Die Analyse der Krystalle ergab folgende Resultate :

I. 0,398 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,390 Grm. C^2O^4 und 0,109 Grm. H^2O^2.

II. 0,442 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit einem Gemisch von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali 2,264 Grm. $S^2Ba^2O^8$.

III. 0,200 Grm. Substanz gaben nach anhaltendem Kochen mit einem grofsen Ueberschufs rauchender Salpetersäure, nachherigem

Sättigen der Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Natron und Schmelzen der in einer Platinschale zur Trockne gebrachten Salzlösung 1,031 Grm. $S^2Ba^2O^8$.

Diese Zahlen stimmten so gut mit den nach der Formel $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C^2}S^2 \\ \overset{\prime\prime}{C^4H^4} \end{matrix}\right\} S^4$ berechneten Werthen überein, dafs weitere Kohlen-stoff-Wasserstoffbestimmungen für überflüssig erachtet wurden. Die Zusammensetzung des Körpers liefs sich aufserdem beinahe mit Gewifsheit aus der Synthese und den beobachteten Zersetzungserscheinungen desselben ableiten.

Berechnet für $C^6H^4S^6$			Gefunden		
			I.	II.	III.
C^6	36	26,47	26,70	—	—
H^4	4	2,94	3,04	—	—
S^6	96	70,59	—	70,31	70,8.

Ueber das weitere Verhalten des Sulfokohlensäure-Aethylglycoläthers werde ich nächstens ausführlichere Mittheilungen machen. Ich erwähne vorläufig nur folgendes :

Ammoniak wirkt genau in der nämlichen Weise darauf ein, wie auf den entsprechenden Aethyläther. Uebergiefst man in der Kälte mit weingeistigem Ammoniak, so erhält man schon nach wenigen Tagen die Reaction des Rhodanammoniums auf Eisenoxydsalze. Gleichzeitig scheiden sich aus der Mischung weifse lockere Flocken eines in Wasser unlöslichen, in Weingeist ungemein schwer löslichen, etwa bei 130° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzenden Körpers aus. Im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 150° vollendet sich die Zersetzung rasch. Der Inhalt des Rohrs besitzt einen wahrhaft unerträglichen, die Augen heftig reizenden Geruch, herrührend ohne Zweifel von dem höchst flüchtigen, schon von Löwig und Weidmann beobachte-

ten *), nämlich durch Zersetzung von Kaliumsulfhydrat mittest Aethylenchlorür erhaltenen, aber nicht isolirten *Aethylglycolmercaptan.* Unterwirft man den Inhalt der Destillation, so krystallisirt, wenn dieselbe bis fast zur Trockne fortgesetzt wurde, aus dem Zurückbleibenden das Rhodanammonium heraus. Das Destillat ist eine Lösung des Mercaptans in Alkohol. In fest verschlossenen ganz angefüllten Gläsern bleibt es klar; bei Zutritt der Luft dagegen scheidet sich bald der vorhin erwähnte weifse lockere Körper aus. Beim Vermischen mit Wasser trübt sich die Flüssigkeit milchig, aber es gelang mir nicht, ein *flüssiges* Product abgeschieden zu erhalten. Wohl aber schied sich binnen Kurzem *unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff* eine erhebliche Menge des weifsen lockeren Körpers aus. Ich halte letzteren vorläufig für das von Löwig und Weidmann beschriebene *Einfach-Schwefelelayl* (Aethylensulfür = $C^4H^4\}S^2$), mit dem es in seinen physikalischen Eigenschaften übereinstimmt.

Die eben besprochenen Vorgänge würden sich alsdann durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen :

a. $\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}S^4 + 2\,NH^3 = N\left\{\begin{matrix}C^2S^2\\NH^4\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}S^4$

Aethylensulfocarbonat — Rhodanammonium — Aethylglycolmercaptan.

b. $\left.\begin{matrix}H^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}S^4 = H^2S^2 + C^4H^4\}S^2.$

Aethylensulfür.

Die Einwirkung des *Kaliumsulfhydrats* ist ebenfalls derjenigen auf das Aethylsulfocarbonat entsprechend. Es entsteht Aethylglycolmercaptan und Kaliumsulfocarbonat :

$$\left.\begin{matrix}C^2S^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}S^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2\right) + \left.\begin{matrix}C^2S^2\\K^2\end{matrix}\right\}S^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}S^4.$$

Trockenes *Chlor* wirkt höchst energisch darauf ein. In wenigen Augenblicken ist der Körper verflüssigt und es findet

*) Pogg. Ann. XLIX, 132.

eine weit über 100° hinausgehende Erhitzung statt. Das Endproduct der Einwirkung ist eine dunkelrothe, destillirbare Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, deren Zusammensetzung ich indefs noch nicht ermittelt habe.

Concentrirte, besser rauchende *Salpetersäure* löst das Aethylensulfocarbonat unter starker Entwickelung von rothen Dämpfen mit grofser Energie. Die Lösung enthält eine bedeutende Menge Schwefelsäure. Uebersättigt man sie mit kohlensaurem Baryt und filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab, so erhält man beim Verdunsten das krystallisirende Barytsalz einer neuen Säure, die daraus durch Schwefelsäure abgeschieden und in weifsen, sehr zerfliefslichen Krystallen gewonnen werden kann. Ich bin mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigt.

Ueber die Beziehungen zwischen der Transpiration tropfbarer Flüssigkeiten und der chemischen Zusammensetzung;

von *Th. Graham* *).

Der unter Druck erfolgende Durchgang tropfbarer Flüssigkeiten durch ein Capillarrohr wird hier als Transpiration von Flüssigkeiten, der Analogie mit der Transpiration von Gasen entsprechend, bezeichnet. Die Entwicklung, welche diesem Gegenstande bereits zu Theil geworden ist, verdankt er vor-

*) Vom Verfasser aus d. Philosophical Transactions für 1861, 373 mitgetheilt.

zugsweise den Untersuchungen von Poiseuille*). Welche Genauigkeit sich nach dem von diesem Physiker eingeschlagenen Versuchsverfahren erreichen läfst, hat Jeder, welcher ihm in dieser Untersuchung gefolgt ist, bemerkt. Die von Poiseuille und anderen Forschern gemachten Beobachtungen sind sehr zahlreich, aber sie sind bis jetzt, meines Wissens wenigstens, noch nicht mit irgend welchen theoretischen Ansichten über die chemische oder die moleculare Constitution der Flüssigkeiten in Zusammenhang gebracht worden.

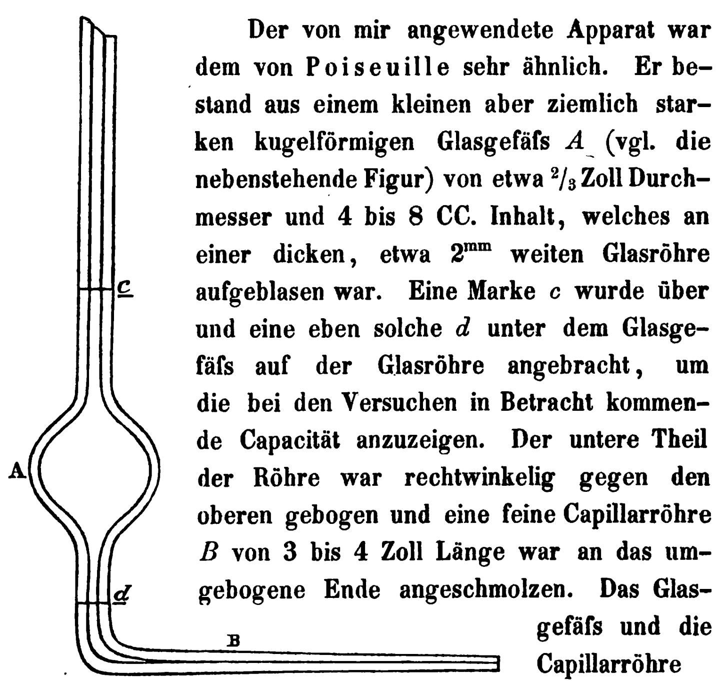
Die vereinzelt dastehende Bemerkung von Poiseuille, dafs für verdünnten Alkohol ein Maximum der Verzögerung der Transpiration statt hat und zwar bei der Verdünnung, für welche auch die Condensation der beiden gemischten Flüssigkeiten am Gröfsten ist, schien einen Ausgangspunkt für neue Untersuchungen abzugeben. Dasselbe Resultat läfst sich auch anders ausdrücken, indem man sagt : die bestimmte Verbindung von 1 Aeq. Alkohol mit 6 Aeq. Wasser, $C_4H_6O_2 + 6\,HO$ **), zeigt bei der Transpiration gröfsere Verzögerung als verdünnter Alkohol mit gröfserem oder kleinerem Wassergehalt. Die Geschwindigkeit der Transpiration erscheint hier als von der chemischen Zusammensetzung bedingt und somit als Etwas, aus was man auf die letzten schliefsen kann; eine neue physikalische Eigenschaft wird somit verwendbar gemacht für die Bestimmung der chemischen Constitution der Körper. Da Methylalkohol dasselbe merkwürdige Verhalten bezüglich der Transpiration er-

---

**) Mém. Savants Étrangers IX, 433 (vgl. diese Annalen LXIV, 129 *D. R.*).

**) Wenn man das Aequivalentgewicht des Alkohols nur halb so grofs annimmt, ist die Formel des Hydrats, für welches sich die Transpiration am Stärksten verzögert zeigt, $C_2H_3O + 3\,HO$.

gab, obgleich das 6 Aeq. Wasser enthaltende Hydrat dieser Alkoholart nicht durch eine besondere Volumcondensation ausgezeichnet ist, so wurde die Untersuchung auch auf wässerige Säuren ausgedehnt. Die mit den letzteren Körpern erhaltenen Resultate geben der Beziehung zwischen der Transpirationsfähigkeit und der chemischen Zusammensetzung von Flüssigkeiten einen gewissen Grad von Allgemeinheit.



Der von mir angewendete Apparat war dem von Poiseuille sehr ähnlich. Er bestand aus einem kleinen aber ziemlich starken kugelförmigen Glasgefäfs *A* (vgl. die nebenstehende Figur) von etwa 2/3 Zoll Durchmesser und 4 bis 8 CC. Inhalt, welches an einer dicken, etwa 2^{mm} weiten Glasröhre aufgeblasen war. Eine Marke *c* wurde über und eine eben solche *d* unter dem Glasgefäfs auf der Glasröhre angebracht, um die bei den Versuchen in Betracht kommende Capacität anzuzeigen. Der untere Theil der Röhre war rechtwinkelig gegen den oberen gebogen und eine feine Capillarröhre *B* von 3 bis 4 Zoll Länge war an das umgebogene Ende angeschmolzen. Das Glasgefäfs und die Capillarröhre waren immer während des Versuches in ein Gefäfs mit Wasser eingetaucht, damit Gleichförmigkeit der Temperatur gesichert sei. Der Druck, welcher das Durchfliefsen der Flüssigkeit durch die Capillarröhre bewirkte, war der einer Atmosphäre, dem Druck einer Quecksilbersäule von 760^{mm} Höhe entsprechend, und wurde, wie bei Poiseuille's Versuchen, durch Luft ausgeübt, welche in einem grofsen, mit einem Queck-

silbermanometer versehenen Gefäfse verdichtet war. Die Zeit, innerhalb welcher die obere Grenze der Flüssigkeit von der Marke *c* bis zu der Marke *d* sich senkte, wurde in Secunden notirt. Diese Zeit schwankte bei verschiedenen Flüssigkeiten zwischen 300 und 900 Secunden. Bei wiederholten Versuchen mit derselben Flüssigkeit war die Schwankung in der Zeitbestimmung, oder der Beobachtungsfehler, 1 oder 2 Secunden nicht überschreitend. Der Versuch wurde immer zwei- oder dreimal wiederholt, und aus den Resultaten das Mittel genommen. Die Temperatur der Flüssigkeit, deren Transpirationsvermögen bestimmt wurde, war immer, wo Nichts Anderes angegeben ist, 20° C.

Die Flüssigkeit läfst sich in das Gefäfs durch die obere offene Röhre mittelst eines in ein Röhrchen ausgezogenen Trichters füllen; aber es wurde bei den Versuchen selbst vortheilhafter, wenn auch viel längere Zeit erfordernd befunden, das Gefäfs durch Aufsaugen der Flüssigkeit durch das Capillarrohr zu füllen. Um dies auszuführen, wurde die verdichtete Luft mittelst eines Hahns abgeschlossen und die obere Röhre an dem Glasgefäfse dann mit dem Recipienten eine Luftpumpe in Communication gesetzt, wo Luftverdünnung hervorgebracht wurde während das offene Ende der Capillarröhre in die zu untersuchende Flüssigkeit tauchte. Die Flüssigkeit, welche auf diese Art das Glasgefäfs erfüllte, konnte keine feste Substanz enthalten, durch die bei dem nachherigen Ausfliefsen durch die Capillarröhre diese hätte verstopft werden können, und es wurde auch das Trennen des Glasgefäfses von dem übrigen Apparate, zum Zweck der Füllung des ersteren, auf diese Art vermieden.

Salpetersäure.

Für die Bestimmung der Transpiration der Salpetersäure und verschiedener anderer Flüssigkeiten wurde ein in dem

Nachstehenden mit *C* bezeichneter Transpirationsapparat angewendet. Die Dimensionen dieses Apparates waren folgende: Capacität des Gefäfses = 8,075 CC.; Länge der Capillarröhre = 28^{mm}, Durchmesser derselben im Lichten = $0,0942^{mm}$. Die Zeit, welche Wasser unter dem Druck Einer Atmosphäre und bei der constanten Temperatur 20^0 zum Ausfliefsen aus diesem Apparat brauchte, betrug 348 Secunden. Die Zeit, welche höchst concentrirte Salpetersäure zum Ausfliefsen aus demselben Apparat nöthig hatte, war 344,5 Secunden oder nur um Weniges kürzer, wie die für Wasser gefundene. Solche höchst concentrirte Säure ist das erste Hydrat der Salpetersäure, HO, NO_5 oder NHO_6. Wird die Säure mit Wasser verdünnt, so wird die Transpiration gleicher Volume Flüssigkeit mehr und mehr verzögert, bis 3 Aeq. Wasser zugesetzt sind, wo die Transpirationszeit auf ihr Maximum, 732 Secunden, gestiegen ist. Das so erreichte Hydrat ist die bekannte bestimmte Verbindung $NHO_6 + 3\,HO$, welcher das spec. Gew. 1,4 zukommt und die unter allen Verbindungen der Salpetersäure mit Wasser den höchsten Siedepunkt besitzt. Darüber hinaus verdünnte Salpetersäure fliefst wieder rascher aus und die Transpirationszeit nähert sich der des Wassers. Säure, die mit ihrem zweifachen Gewichte Wasser, oder etwa 14 Aeq. Wasser, vermischt ist, fliefst aus dem Apparat *C* durch die Capillarröhre in 472 Secunden aus.

Die mit Salpetersäure ausgeführten Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle *) zusammengestellt. Man bemerkt,

*) In den folgenden Tabellen wird der in jedem Falle angewendete Capillar-Apparat durch einen besonderen Buchstaben bezeichnet. Die Capillarröhre am Apparat *C*, welcher besonders häufig in Anwendung kam, wurde während der Dauer der Versuche immer kürzer, da das Ende der Röhre wegen Verstopfung derselben wiederholt abgenommen werden mufste. Der Apparat ist für

dafs die Verzögerung für einen gewissen Abstand vom Maximumspunkte nach beiden Seiten hin eine beträchtliche ist. Keine auffallende Verzögerung scheint für die Verdünnungen, welche 2 und 4 Aeq. Wasser entsprechen, statt zu haben. Das spec. Gew. der Säure ist, wenn diese Eigenschaft ermittelt wurde, in der letzten Columne der Tabelle angegeben.

Tabelle 1. — *Transpiration der Salpetersäure bei 20° C.;* Apparat *C.*
(Transpirationszeit des Wassers : 348 Secunden.)

Zu 100 Th. Säure (NHO_6) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit in Secunden	Transpirationszeit Wasser = 1	Sp. Gew. bei 15°
0	0	344,5	0,9899	1,5046
25,47	20,38	692	1,9885	1,4358
28,56 ... 2 Aeq. HO	21,43	705	2,0258	
30	23,07	712	2,0459	
40	28,50	725	2,0833	
42,85 ... 3 Aeq. HO	29,99	732	2,1034	1,3978
45	31,03	730	2,0977	
50	33,33	728,5	2,0919	1,3816
55	35,48	718	2,0632	
57,12 ... 4 Aeq. HO	36,35	712	2,0459	
60	37,50	709,5	2,0387	1,3598
70	41,17	683	1,9626	1,3407
80	44,44	661	1,8994	1,3239
90	47,36	635,5	1,8261	
100	50,00	593	1,7040	1,2943
200	66,66	472	1,3563	

Es geht hieraus hervor, dafs ein gewisses Hydrat der Salpetersäure durch seine geringe Transpirabilität so deutlich

diesen Fall als Apparat *C* mit gekürzter Capillarröhre bezeichnet. Es schien mir nicht nöthig, für jeden einzelnen Fall die Dimensionen des Glasgefäfses und der Capillarröhre zu geben, da alle Versuche in derselben Weise ausgeführt wurden und die Transpiration des Wassers immer als Anhaltspunkt für die Vergleichung angegeben ist. Directe Versuche wurden auch angestellt, nach welchen die Transpirationszeiten den auf die Flüssigkeit wirkenden Druckkräften nahezu umgekehrt proportional sind, wie diefs Poiseuille gefunden hatte; hiernach boten die Capillarröhren dem Durchgang der Flüssigkeiten hinreichenden Widerstand.

ausgezeichnet ist, dafs die Salpetersäure als solche auf Grund dieser physikalischen Eigenschaft nachgewiesen werden könnte. Diese Eigenschaft kann sich als eine typische für die Klasse von Säuren, in welche die Salpetersäure gehört, herausstellen. Die Hydratbildung der Salpetersäure schreitet vermuthlich um 3 Aeq. Wasser auf einmal vor, $NHO_6 + 3HO$, wie diefs bei den salpetersauren Salzen der Magnesiagruppe, $NMO_6 + 3HO + 3HO$, der Fall ist. Die Transpiration des angenommenen zweiten Hydrats der Salpetersäure wurde nicht zum Gegenstand von Versuchen gemacht. Eine gewisse Beständigkeit in der Transpiration dieser Säure nach beiden Seiten von dem Punkt der Maximal-Verzögerung aus läfst sich wahrnehmen.

Schwefelsäure.

Tabelle 2. — *Transpiration der Schwefelsäure bei 20° C.;* Apparat *C.*
(Transpirationszeit des Wassers : 109 Secunden.)

Zu 100 Th. Säure (SHO_4) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit		Sp. Gew. bei 15°
		in Secunden	Wasser = 1	
0	0	2360	21,6514	1,8456
2,5	2,43	2412	22,1284	1,8398
5	4,76	2451	22,4862	1,8346
10	9,09	2516	23,0825	1,8120
12,5	11,11	2548	23,3761	1,7976
15	13,04	2587	23,7340	1,7800
17,5	14,89	2591	23,7706	
18,36 ... 1 Aeq. HO	15,13	2466	22,6238	1,7590
20	16,66	2398	22,0000	1,7473
30	23,07	1523	13,9724	1,6700
36,73 ... 2 Aeq. HO	26,86	1189	10,9090	1,6335
40	28,50	1056	9,6880	1,6146
50	33,33	810	7,4302	1,5600
60	37,50	626	5,7431	1,5118
70	41,17	535	4,9082	
80	44,44	450	4,1284	
100	50,00	382	3,5045	
120	54,54	332	3,0458	
140	58,33	290	2,6605	
160	61,53	260	2,3889	
180	64,28	241	2,2110	
200	66,66	227	2,0825	

Die Transpiration der Schwefelsäure ist eine sehr langsame, da sie 24mal weniger rasch vor sich geht als die des Wassers; dieses Resultat liefs sich bei Berücksichtigung der Zähflüssigkeit der Säure erwarten. Es ist jedoch überraschend, dafs die ersten Zusätze von Wasser die Transpiration nicht befördern, obgleich sie die Zähflüssigkeit der Säure bemerklich mindern. Die Transpirationszeit wächst von 2360 auf 2591 Secunden, und erreicht dann ihr Maximum, wenn 17,5 Th. Wasser zu 100 Th. Vitriolöl zugesetzt sind. Diese Menge Wasser kommt derjenigen sehr nahe, welche 1 Aeq. Wasser entspricht (18,36 Th.). In der That ist es sehr möglich, dafs die wässerige Säure mit der kleinsten Transpirabilität gerade 1 Aeq. Wasser enthielt, denn etwas Wasserdampf kann aus der Luft während des Füllens des Gefäfses absorbirt worden sein. Die richtige Schlufsfolgerung aus diesen Beobachtungen scheint mir die zu sein, dafs dem krystallisirbaren Hydrat $SHO_4 + HO$ die kleinste Transpirabilität zukommt. Bei weiter wachsenden Mengen Wasser nimmt die Transpirationszeit rasch ab, bis sie für eine Mischung von Vitriolöl mit dem zweifachen Gewicht Wasser auf 227 Secunden gesunken ist.

Eine mehr ins Einzelne gehende Untersuchung, als sie hier versucht wurde, wäre erforderlich um darüber zu entscheiden, ob die Existenz anderer bestimmter Hydrate der Schwefelsäure durch eine bemerkbare Verzögerung der Transpirationszeit angezeigt wird.

Essigsäure.

Tabelle 3. — ***Transpiration der Essigsäure bei 20° C.***; Apparat *C*.
(Transpirationszeit des Wassers : 348 Secunden.)

Zu 100 Th. Säure ($C_4H_4O_4$) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit		Sp. Gew. bei 15°
		in Secunden	Wasser = 1	
0,8	0,8	445,5	1,2801	
15 ... 1 Aeq. HO	13,04	890	2,5574	1,0735
20	16,66	921,5	2,6480	1,0742
25	20,00	931	2,6753	
27,5	21,56	933	2,6810	
30 ... 2 Aeq. HO	23,07	941	2,7040	1,0752
32,5	24,52	934	2,6839	1,0746
35	25,92	928	2,6666	
40	28,50	912	2,6207	
45	31,04	895	2,5718	
50	33,33	882	2,5344	1,0720
60 ... 4 Aeq. HO	37,50	852	2,4482	1,0700
90 ... 6 Aeq. HO	47,36	769	2,2098	

Die krystallisirbare Essigsäure, welche zu diesen Versuchen angewendet wurde, enthielt noch 0,8 pC. Wasser. Ihre Transpirationszeit war 445,5 Secunden. Dieselbe stieg bei Zusatz von 1 Aeq. Wasser auf 890 Secunden, und bei Zusatz von 2 Aeq. Wasser auf 941 Secunden, wo das Maximum erreicht war. Letztere Verdünnung entspricht dem characteristischen Hydrat der Essigsäure, $C_4H_4O_4 + 2HO$. Dasselbe hebt sich sehr bestimmt bei diesen Transpirationsversuchen hervor. Von beiden Seiten wachsen die Transpirationszeiten nach ihm hin und scheinen gerade für dieses Verhältnifs ihren Culminationspunkt zu erreichen. Bekanntlich ist diese Verbindung von Essigsäure und Wasser auch die mit dem Maximum der Dichtigkeit. Die Transpirationszeit dieses Hydrats ist 2,7 mal gröfser als die von reinem Wasser. Die mit 6 Aeq. Wasser gemischte Essigsäure transpirirt noch 2,2 mal langsamer als Wasser.

Buttersäure.

Tabelle 4. — *Transpiration der Buttersäure bei 20° C.;* Apparat *C* mit gekürzter Capillarröhre.

(Transpirationszeit des Wassers : 290 Secunden.)

Zu 100 Th. Säure ($C_8H_8O_4$) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit in Secunden	Transpirationszeit Wasser = 1	Sp. Gew. bei 15°
0	0	454	1,565	0,9740
10,22...1 Aeq. HO	9,27	828	2,855	0,9901
20,45...2 Aeq. HO	16,98	951	3,279	0,9975
30,67...3 Aeq. HO	23,47	969	3,341	
38,69...4,8 Aeq. HO	27,85	863	2,975	

Hinsichtlich der Transpirabilität ihrer Hydrate zeigt die Buttersäure eine grofse Analogie mit der Essigsäure, wie sich nach den Zusammensetzungs-Beziehungen dieser Säuren erwarten liefs. Die Transpirationszeit der Säure $C_8H_8O_4$ ist, bezogen auf die des Wassers als Einheit, = 1,565, und sie wächst bei Zusatz von 1 Aequivalent Wasser auf 2,855, bei Zusatz eines zweiten Aequivalenten Wasser auf 3,279. Hier jedoch tritt nicht, wie diefs bei der Essigsäure der Fall ist, sofort ein Maximum ein, sondern die Transpirationszeit wächst noch bei Zusatz eines dritten Aeq. Wasser auf 3,341. Bei Zusatz von 3,8 Aeq. Wasser ist die Transpirationszeit = 2,975 und somit sehr bemerklich kleiner geworden, der Maximumspunkt überschritten. Es ist begreiflich, dafs die Beziehung zur Essigsäure bei der Buttersäure durch das Dazwischenkommen einer anderen physikalischen Eigenschaft — z. B. der öligen Beschaffenheit, welche bei beiden Säuren ungleich entwickelt ist — etwas modificirt wird.

Valeriansäure.

Dieser Säure können höchstens 2 Aeq. Wasser beigemischt werden, aber so weit wird die Transpiration durch Wasserzusatz verzögert, wie diefs bei der Essigsäure und bei der Buttersäure der Fall ist. Während für das nur

basisches Wasser enthaltende Hydrat $C_{10}H_{10}O_4$ die Transpirationszeit, bezogen auf die des Wassers als Einheit, = 2,155 ist, wächst dieselbe für den Zusatz von 1 Aeq. Wasser auf 3,634 und für den Zusatz eines zweiten Aeq. Wasser auf 3,839.

Tabelle 5. — *Transpiration der Valeriansäure bei 20° C.;* Apparat *C* mit gekürzter Capillarröhre.

(Transpirationszeit des Wassers : 290 Secunden.)

Zu 100 Th. Säure ($C_{10}H_{10}O_4$) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit		Sp. Gew. bei 15°
		in Secunden	Wasser = 1	
0	0	625,2	2,155	0,9350
8,82 ... 1 Aeq. HO	8,10	1054	3,634	0,9484
17,64 ... 2 Aeq. HO	15,84	1113,5	3,839	0,9519

Ameisensäure.

Das Verhalten der Ameisensäure ist in Beziehung auf gewisse physikalische und chemische Eigenschaften ein erheblich anderes, als das der anderen Glieder der Essigsäurereihe. Während das Essigsäurehydrat specifisch leichter als Wasser ist und durch Beimischung von Wasser das spec. Gewicht vergröfsert wird, ist das Ameisensäurehydrat specifisch schwerer als Wasser und nimmt für es das spec. Gewicht bei Wasserzusatz (wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen) gleichmäfsig ab. Auch die Transpirationszeit der Ameisensäure ist am gröfsten für die concentrirteste Säure, und nimmt ebenso regelmäfsig, wie das spec. Gewicht, bei Wasserzusatz ab, ohne dafs, wie diefs bei der Essigsäure der Fall ist, für das Hydrat mit 2 Aeq. Wasser ein Maximum einträte. In der That scheint die Ameisensäure ein solches, für die Glieder der Essigsäurereihe sonst so characteristisches Hydrat nicht zu bilden. Darauf beruht es auch, dafs es kein dem basischen essigsauren Bleioxyd entsprechendes basisches ameisensaures Bleioxyd giebt und dafs überhaupt basische

ameisensaure Salze im Allgemeinen fehlen. Nach den physikalischen Eigenschaften der flüssigen Ameisensäure erinnert diese Säure mehr an die Chlorwasserstoffsäure als an die Essigsäure.

Die concentrirteste Ameisensäure, welche dargestellt werden konnte, enthielt noch 3,6 pC. Wasser. Die Transpirationszeit dieser Flüssigkeit ergab sich, gegen die des Wassers als Einheit, = 1,718, und die des Hydrats mit 2 Aeq. Wasser = 1,486. Eine Verzögerung zeigt sich zwischen dem Zusatz des dritten und des vierten Aeq. Wasser, aber es ist schwer zu sagen, welchem von diesen beiden Hydraten man die Verzögerung als wesentlich beilegen soll; zahlreichere uud genauere Versuche wären zur Entscheidung dieses Punktes nothwendig. Wir können aus der folgenden Tabelle nur die negative Schlufsfolgerung ziehen, dafs die gröfste Verzögerung nicht so, wie bei der Essigsäure, auf das Hydrat mit 2 Aeq. Wasser trifft.

Tabelle 6. — *Transpiration der Ameisensäure bei 20° C.;* Apparat *C* mit gekürzter Capillarröhre.

(Transpirationszeit des Wassers : 293 Secunden.)

Zu 100 Th. Säure ($C_2H_2O_4$) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit		Sp. Gew. bei 15°
		in Secunden	Wasser = 1	
3,73	3,6	503,5	1,718	1,2265
19,56 ... 1 Aeq.	16,35	484,5	1,653	1,2019
39,13 ... 2 Aeq.	20,93	435,5	1,486	1,1765
58,69 ... 3 Aeq.	36,98	411	1,402	1,1524
68,47 ... 3,5 Aeq.	40,64	401,5	1,368	1,1466
78,26 ... 4 Aeq.	43,90	402,5	1,372	1,1408
97,82 ... 5 Aeq.	49,44	388,5	1,325	1,1275
117,35 ... 6 Aeq.	53,99	376,5	1,284	1,1203
136,95 ... 7 Aeq.	57,79	359	1,225	1,1062

Chlorwasserstoffsäure.

Die concentrirteste Chlorwasserstoffsäure, mit welcher Versuche angestellt wurden, von 1,1553 spec. Gew., enthielt

noch über 8 Aeq. Wasser. Ihre Transpirationszeit, bezogen auf die von Wasser als Einheit, war = 1,7356. Zusatz von mehr Wasser liefs die Transpirationszeit kleiner werden, bis bei Gehalt an 12 Aeq. Wasser die Zeit auf 1,5287 vermindert war. Bei diesem Punkte tritt eine Verzögerung in dem Gang der Verminderung ein, und die Transpirationszeit wird sogar für weiteren Wasserzusatz innerhalb eines gewissen Umfangs stationär. Diese Verzögerung scheint mit der Bildung eines Chlorwasserstoffsäurehydrats mit 12 Aeq. Wasser zu coïncidiren. Für die Existenz einer solchen Verbindung spricht ferner auch die Thatsache, dafs wässerige Chlorwasserstoffsäure bei dem Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur dasselbe Zusammensetzungsverhältnifs anzunehmen strebt. Das bei höheren Temperaturen beständigste oder den höchsten Siedepunkt besitzende Hydrat ist bekanntlich genau oder nahezu das mit 16 Aeq. Wasser. An die Existenz des letzteren Hydrats bei gewöhnlicher Temperatur erinnert indefs in den hier mitzutheilenden Transpirationsversuchen Nichts.

Tabelle 7. — *Transpiration der Chlorwasserstoffsäure bei 20° C.*; Apparat C.
(Transpirationszeit des Wassers : 348 Secunden.)

Zu 100 Th. Säure (ClH) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit		Sp. Gew. bei 15°
		in Secunden	Wasser = 1	
221,8	69,23	604	1,7356	1,1553
250	71,42	569	1,6336	1,1411
280	73,67	536	1,5404	1,1303
290	74,36	532	1,5287	
295,89 ... 12 Aeq.HO	74,74	532	1,5287	1,1246
300	75,00	520	1,4942	
310	75,60	516	1,4827	1,1202
380	79,20	486	1,3965	1,1021
394 ... 16 Aeq.HO	79,97	479	1,3764	1,0992
410	80,39	469	1,3476	1,0961

Alkohol.

Die von Poiseuille gemachte Fundamental-Entdeckung, dafs bei der Transpiration von verdünntem Alkohol für Ein

Verdünnungsverhältnifs ein Maximum der Verzögerung statt hat, wird durch die folgende Versuchsreihe vollkommen bestätigt. Die Transpirationszeit erhebt sich von der des reinen Alkohols, 1,1957 (bezogen auf die des Wassers als Einheit), bis zu 2,7872, der des mit 6 Aeq. Wasser verdünnten Alkohols, und sinkt dann wieder bei Zusatz von noch mehr Wasser.

Tabelle 8. — *Transpiration von Alkohol bei 20° C.;* Apparat *D.*
(Transpirationszeit des Wassers : 470 Secunden.)

Zu 100 Th. Alkohol ges. Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit in Secunden	Transpirationszeit Wasser = 1	Sp. Gew. bei 15°
0	0	562	1,1957	
1	0,99	578	1,2297	0,7069
3	2,91	615	1,3085	0,8030
5	4,76	650	1,3829	0,8083
7	6,54	695	1,4787	
10	9,09	734	1,5617	
20	16,66	851	1,8106	0,8396
30	23,07	950	2,0212	0,8557
40	28,50	1029	2,1893	0,8688
50	33,33	1093	2,3253	0,8800
60	37,50	1152	2,4510	0,8897
70	41,17	1213	2,5808	0,8983
72,5	42,02	1230	2,6170	0,9003
75	42,85	1231	2,6191	0,9021
78,26 ... 4 Aeq. HO	43,94	1239	2,6361	0,9045
80	44,44	1238	2,6340	0,9058
82,5	45,20	1242	2,6425	0,9073
85	45,94	1244	2,6468	0,9088
90	47,36	1256	2,6723	0,9120
100	50,00	1268	2,6978	0,9183
110	52,38	1282	2,7276	0,9235
112,5	52,94	1287	2,7382	0,9249
115	53,49	1298	2,7617	0,9255
117,39 ... 6 Aeq. HO	54,04	1310	2,7872	0,9271
120	54,54	1307	2,7808	0,9288
122	55,05	1300	2,7659	0,9292
125	55,55	1297	2,7595	0,9304
130	56,52	1297	2,7595	0,9328
140	58,33	1295	2,7553	0,9363
150	60,00	1280	2,7234	0,9396
160	61,53	1255	2,6702	0,9430
170	62,92	1250	2,6505	0,9451
180	64,28	1246	2,6510	0,9482
190	65,51	1240	2,6382	0,9500
200	66,66	1235	2,6276	0,9521
250	71,42	1165	2,4787	0,9601
300	75,00	1094	2,3276	0,9652
350	77,77	1026	2,1829	0,9689
400	80,00	973	2,0702	0,9716
450	81,80	934	1,9872	0,9738
500	83,33	908	1,9319	0,9759

Man sieht, dafs die Transpirationszeit nach der Erreichung des Maximums nur sehr langsam wieder abnimmt, bis mindestens noch Ein weiteres Aeq. Wasser zugesetzt ist. Bei noch weiterer Verdünnung erfolgt die Abkürzung der Transpirationszeit beträchtlich rascher. Nach der Tabelle scheint bei dem Verdünnungsverhältnifs 4 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Alkohol eine geringe Verzögerung stattzuhaben; aber diefs bedarf noch der Bestätigung. Es ist beachtenswerth, dafs flüssige Hydrate im Allgemeinen nur Ein bestimmtes Transpirations-Maximum zeigen; so das Hydrat mit 1 Aeq. Wasser bei der Schwefelsäure, das Hydrat mit 2 Aeq. Wasser bei der Essigsäure, das Hydrat mit 3 Aeq. Wasser bei der Salpetersäure, das Hydrat mit 6 Aeq. Wasser bei dem Alkohol, und das Hydrat mit 12 Aeq. Wasser bei der Chlorwasserstoffsäure.

Eine beträchtliche Zahl von Versuchen wurde mit verschiedenen Proben *Methylalkohol* ausgeführt, wobei indessen unter sich etwas abweichende Resultate erhalten wurden. Obgleich der Methylalkohol immer aus krystallisirtem oxalsaurem Methyl dargestellt worden war, zeigten doch die verschiedenen Proben merklich verschiedene Transpirabilität. Da die Ursache dieser Schwankung noch nicht ermittelt ist, werde ich mich für jetzt auf Eine Angabe beschränken: Dafs nämlich Eine Probe Methylalkohol die Transpirationszeit (die des Wassers = 1 gesetzt) für die wasserfreie Substanz = 0,63 und für das Hydrat mit 6 Aeq. Wasser, $C_2H_4O_2 + 6\,HO$, = 1,8021 ergab, und dafs von diesem Punkte aus auf beträchtliche Abstände nach beiden Seiten die Transpirationszeit nur wenig geringer und nahezu constant sich ergab, gerade so wie bei dem Aethylalkohol. Es läfst sich somit mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dafs Alkohole ein Maximum der Verzögerung bei demselben Verdünnungsverhältnifs besitzen.

Für drei Alkohole habe ich, für den Zustand der Reinheit derselben und in demselben Apparat, bei 20° die Transpiration untersucht und mit der des Wassers verglichen.

Tabelle 9. — *Transpiration verschiedener Alkohole bei 20° C.*
(Transpirationszeit des Wassers : 297 Secunden.)

	Transpirationszeit in Secunden	Transpirationszeit Wasser = 1	Spec. Gew. bei 15°	Siedepunkt
Methylalkohol	187,25	0,630	0,7973	66° C.
Aethylalkohol	355,1	1,195	0,7947	78,5
Amylalkohol	1084	3,649	0,8204	132

Man sieht, dafs die Transpirationszeit eines Alkohols mit dem Steigen des Siedepunkts desselben wächst. Dasselbe gilt für die Aetherarten :

Tabelle 10. — *Transpiration von Aetherarten bei 20° C.;* Apparat C mit gekürzter Capillarröhre.
(Transpirationszeit des Wassers : 290 Secunden.)

	Transpirationszeit in Secunden	Transpirationszeit Wasser = 1	Spec. Gew. bei 15°	Siedepunkt
Ameisens. Aethyl	148,2	0,511	0,9174	55°,5 C.
Essigs. Aethyl	160,5	0,553	0,8853	74
Butters. Aethyl	217,5	0,750	0,8490	114
Valerians. Aethyl	237,5	0,827	0,8750	133,5

Die Transpirationszeiten der oben besprochenen homologen Säuren ordnen sich auch in eine stetig steigende Reihe :

Transpiration von Säuren, bei 20° C. :

	Säure	Säure + 2 HO
Essigsäure	1,2801	2,740
Buttersäure	1,565	3,279
Valeriansäure	2,155	3,839.

Das Wachsen der Transpirationszeit für die Alkohole, die Aether und die Säuren bei dem Aufwärtssteigen in den Reihen derselben kann mit der Vergröfserung des Moleculargewichts in Zusammenhang stehen.

Aceton.

Die Transpiration des Acetons ist eine merkwürdig rasche. Aber auch hier tritt auf Zusatz von Wasser erhebliche Verzögerung ein. Die Transpirationszeit steigt von 0,401, der des reinen Acetons, bis auf 1,604, der des Hydrats mit 12 Aeq. Wasser, wenn das Aeq. des Acetons = $C_6H_6O_2$ gesetzt wird, oder der des Hydrats mit 6 Aeq. Wasser, wenn man die Formel des Acetons C_3H_3O schreibt.

Tabelle 11. — *Transpiration des Acetons bei 20° C.;* Apparat C.
(Transpirationszeit des Wassers : 348 Secunden.)

Zu 100 Th. Aceton gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit in Secunden	Transpirationszeit Wasser = 1	Sp. Gew. bei 15°
0	0	139,6	0,401	0,7943
15,51... 1 Aeq.	13,42	212,5	0,610	0,8384
31,03... 2 „	23,68	283,5	0,814	0,8604
46,55... 3 „	31,76	355,5	1,021	0,8850
62,06... 4 „	38,29	457	1,313	0,8990
77,58... 5 „	43,68	464	1,333	0,9123
85,34... 5,5 „	46,04	469	1,347	0,9173
93,10... 6 „	48,21	482	1,385	0,9219
100	50,00	500	1,436	0,9251
108,61... 7 „	52,06	515,5	1,479	0,9300
124,13... 8 „	55,33	531,5	1,527	0,9320
139,65... 9 „	57,85	537,7	1,543	0,9413
155,16...10 „	60,81	552,7	1,586	0,9468
170,67...11 „	63,05	555,5	1,594	0,9504
186,18...12 „	65,05	558,5	1,604	0,9526
201,71...13 „	66,85	556,5	1,599	0,9563
217,24...14 „	68,41	557	1,600	0,9588
232,75...15 „	69,94	553,5	1,590	0,9608
248,27...16 „	71,28	549	1,577	0,9632
263,79...17 „	72,23	547	1,571	0,9649
279,31...18 „	73,63	546	1,568	0,9662
294,82...19 „	74,67	539,5	1,550	0,9676
372,24...24 „	78,82	519	1,491	0,9736

Die Transpirationszeit des Acetons erreicht ein Maximum bei dem Hydrat mit 12 Aeq. Wasser; sie bleibt für einigen Abstand von diesem Punkt nach beiden Seiten hin nahezu stationär, da sie sich zwischen 10 und 15 Aeq. Wasser nur

von 1,586 zu 1,590, mit 1,604 als Maximum für das Hydrat mit 12 Aeq. Wasser, ändert.

Glycerin.

Das Glycerin ist im reinen Zustand allzu zähe, als dafs seine Transpiration mittelst der für die im Vorstehenden beschriebenen Versuche angewendeten Apparate sich untersuchen liefse. Die hier mitzutheilenden Versuche beschränken sich auf verdünnte Glycerinlösungen, deren Zusammensetzung der des Hydrats mit 18 Aeq. Wasser, $C_6H_8O_6 + 18\,HO$, nahe kommt. Es leitete hierbei die Vorstellung, dafs das Glycerin als ein dreiatomiger Alkohol mit Wasser gerade in dem eben angegebenen Verhältnifs ein Hydrat bilden möge.

Tabelle 12. — *Transpiration des Glycerins bei 20° C.;* Apparat C.
(Transpirationszeit des Wassers : 348 Secunden.)

Zu 100 Th. Glycerin ($C_6H_8O_6$) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit		Sp. Gew. bei 0°
		in Secunden	Wasser = 1	
170	62,96	1199	3,445	1,1010
176,07 ... 18 Aeq.	63,77	1160	3,333	1,0980
180	64,28	1131,5	3,251	1,0960
190	65,51	1068,5	3,070	1,0934
192	65,75	1054	3,031	1,0927
195	66,10	1049	3,014	1,0914
197	66,32	1039	2,977	1,0912
200	66,66	1026	2,948	1,0905

Die Transpirationszeit des Hydrats mit 18 Aeq. Wasser ist, bezogen auf die des Wassers als Einheit, = 3,333. Nichts zeigt an, dafs hier ein Maximum statthabe, sondern die Zahlen nehmen in der Tabelle der Reihe nach ohne Störung ab.

Um die Ansicht zu prüfen, es könne das Eintreten des hier erwarteten Maximums wegen der Zähigkeit der Glycerinlösungen nicht zum Vorschein kommen oder verborgen bleiben, wurden die Versuche noch für eine höhere Temperatur wiederholt, wo diese Lösungen dünnflüssiger sind.

Tabelle 13. — *Transpiration des Glycerins bei 60° C.*; Apparat *C.*
(Transpirationszeit des Wassers für 60° : 186 Secunden.)

Zu 100 Th. Glycerin ($C_6H_8O_6$) gesetzte Menge Wasser	Wassergehalt in pC.	Transpirationszeit		Sp. Gew. bei 15°
		in Secunden	Wasser = 1	
170	62,96	435,5	2,341	1,1010
172,5	63,30	432	2,322	1,0999
175	63,63	428	2,301	1,0980
176,08 ... 18 Aeq.	63,77	425	2,284	1,0976
177	63,96	422,5	2,271	1,0970
180	64,22	420	2,258	1,0960

Auch hier tritt für das Hydrat mit 18 Aeq. Wasser keine Verzögerung ein, sondern die Transpirationszeit nimmt ziemlich gleichmäfsig in dem Mafse ab, wie der Wasserzusatz steigt. Der Aufschlufs, welchen die Transpiration bezüglich der Constitution des Glycerins liefert, ist somit negativer Art.

Dafs eine Beziehung besteht zwischen der Transpirabilität der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung, ist wohl nach dem Vorhergehenden als festgestellt zu betrachten. Diese Beziehung ist ähnlicher Art wie die zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung bestehende, welche von Kopp so gut festgestellt worden ist. Vielleicht dürfte der interessanteste Theil der weiteren Entwickelung des hier in Rede stehenden Gegenstandes die Untersuchung der Transpiration homologer Reihen von Substanzen sein. Nach den noch so beschränkten Beobachtungen über Alkohole, Aether und Säuren zu schliefsen möchte die Reihenfolge der einzelnen Glieder jeder Reihe durch den Grad der Transpirabilität eben so deutlich wie durch den der Flüchtigkeit angezeigt sein. Bei weiterer Fortführung dieser Untersuchung wäre es wahrscheinlich vortheilhaft, die Versuche für eine bestimmte etwas höhere Temperatur anzustellen. Eine grofse Zahl von Substanzen sind bei 100° flüssig, und ihre Transpirationszeiten würden sich leicht ermitteln lassen.

Für wasserhaltige Substanzen giebt die Transpiration ein zugleich auffallendes und genaues Hülfsmittel, Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen erkennen zu lassen. Ich brauche nur darauf hinzuweisen wie die „Hydrate mit Constitutionswasser“, $SHO_4 + HO$ bei der Schwefelsäure, $C_4H_4O_4 + 2\,HO$ bei der Essigsäure, $NHO_6 + 3\,HO$ bei der Salpetersäure und $C_4H_6O_2 + 6\,HO$ bei dem Alkohol, durch Maxima in den Transpirationszeiten angezeigt werden. Das Hydrat des Alkohols tritt besonders deutlich hervor, obgleich es eine verhältnifsmäfsig schwache Verbindung sein mufs. In der That scheint der Umfang, bis zu welchem die Transpiration durch das Zutreten von Constitutions-Hydratwasser beeinflufst wird, keineswegs der Intensität der Verbindung proportional zu sein.

Dafs solche bestimmte Hydrate der Transpiration gröfseren Widerstand entgegen setzen, mag damit zusammenhängen, dafs sie gröfsere Molecule haben. Aber eine andere Betrachtung läfst sich noch als eine mögliche hinstellen, wonach die Erscheinung das Resultat einer physikalischen Wirkung wäre. Man kann sich vorstellen, dafs, wenn eines dieser bestimmten Hydrate, z. B. das des Alkohols mit 6 Aeq. Wasser, durch eine Capillarröhre getrieben wird, ein kleiner Theil desselben durch die Reibung Molecularzersetzung erleide. Ein gewisser Theil der die Flüssigkeit durch die Capillarröhre treibenden Kraft ginge damit verloren, unter Umwandlung zu der latenten Wärme, welche Alkohol und Wasser aufnehmen müssen wenn sie von einander getrennt werden, und die Transpiration würde damit verzögert werden; da nämlich bei der Vereinigung von Alkohol und Wasser Wärme frei wird, mufs, wenn die Verbindung der beiden Körper durch irgend welche Ursache wieder aufgehoben wird, Wärme absorbirt werden. Aber die durch die verlorene Kraft repräsentirte Temperaturveränderung scheint zu klein zu sein,

als dafs sie der Beobachtung wahrnehmbar gemacht werden könnte; nach einer von Prof. Stokes mir mitgetheilten Betrachtung würde sie die Temperatur der transpirirten Flüssigkeit nur um $^1/_{43}$ Grad ändern. Die eben dargelegte physikalische Hypothese liefs sich somit weder bestätigen noch widerlegen.

Ich gebe am Schlusse dieser Abhandlung noch zwei Reihen von Beobachtungen über Transpiration bei verschiedenen Temperaturen; die erste Reihe betrifft die Transpiration von Wasser, die zweite die von wasserfreiem Alkohol. Jede Versuchsreihe wurde zweifach, mit zwei Capillarröhren ausgeführt, deren eine nahezu den doppelten Widerstand wie die andere bot. Die mit den zwei verschiedenen Capillarröhren erhaltenen Zahlen stimmen gut unter einander überein. Die angegebenen Zeiten sind die unmittelbar beobachteten; keine Correction ist dafür angebracht, dafs bei den verschiedenen Temperaturen der Durchmesser der Capillarröhre ein etwas verschiedener war.

Bei dem Apparat *D* war die Capacität des Gefäfses 4,135 CC., die Länge der Capillarröhre $37,5^{mm}$, der Durchmesser derselben im Lichten $0,10325^{mm}$. Die Transpirationszeit für Wasser war, bei Anwendung des Drucks Einer Atmosphäre und bei 20^0, 470 Secunden.

Bei dem Apparate *E* war die Capacität des Gefäfses 3,725 CC., die Länge der Capillarröhre 53^{mm}, der Durchmesser derselben im Lichten $0,0858^{mm}$. Die Transpirationszeit für Wasser war, bei Anwendung des Drucks Einer Atmosphäre und bei 20^0, 913 Secunden.

Tabelle 14. — *Transpiration des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.*

Temperatur °C.	Apparat *D.*					Apparat *E.*				
	Zeit in Secunden	Zeit u. Geschwind. d. Wassers bei 20° = 1		Zeit u. Geschwindigk. des Wassers bei 0° = 1		Zeit in Secunden	Zeit u. Geschwindigk. d. Wassers bei 20° = 1		Zeit u. Geschwindigk. des Wassers bei 0° = 1	
		Zeit	Geschw.	Zeit	Geschwind.		Zeit	Geschwind.	Zeit	Geschw.
0	840	1,7872	0,5593	1	1	1629	1,7872	0,5604	1	1
1	792	1,6851	0,5934	0,9428	1,0606	1568	1,7174	0,5829	0,9625	1,0389
2	770,5	1,6391	0,6099	0,9172	1,0903	1514	1,6582	0,6050	0,9294	1,0760
3	749	1,5936	0,6275	0,8917	1,1216	1461	1,6002	0,6249	0,8975	1,1449
4	727	1,5468	0,6465	0,8654	1,1555					
5	709	1,5085	0,6629	0,8440	1,1857	1382	0,5136	0,6606	0,8483	1,1787
7	669	1,4234	0,7025	0,7964	1,2556	1289	1,4118	0,7083	0,7912	1,2638
10	618	1,3148	0,7605	0,7357	1,3592	1188	1,3012	0,7685	0,7293	1,3717
14	548	1,1659	0,8576	0,6423	1,5328					
15	533	1,1340	0,8818	0,6345	1,5759	1037	1,1358	0,8804	0,6366	1,5709
16	521	1,1085	0,9021	0,6202	1,6122					
20	470	1	1	0,5595	1,7872	913	1	1	0,5604	1,7842
25	414	0,8808	1,1352	0,4928	2,0189	823	0,9014	1,0904	0,5052	1,9793
30	375,5	0,7989	1,2516	0,4470	2,2371	743	0,8138	1,2288	0,4501	2,1924
35	338	0,7191	1,3905	0,4023	2,4852	670	0,7338	1,3626	0,4113	2,4313
40	309,5	0,6508	1,5185	0,3684	2,7108	602	0,6593	1,5166	0,3695	2,7059
45	284,5	0,6053	1,6520	0,3386	2,9525	553	0,6056	1,6509	0,3394	2,9459
50	261	0,5553	1,8007	0,3107	3,2184	505	0,5531	1,8079	0,3100	3,2257
55	243	0,5170	1,9341	0,2892	3,4979	475	0,5202	1,9221	0,2916	3,4294
60	228	0,4851	2,0614	0,2714	3,6842	438	0,4797	2,0844	0,2689	3,7191
65	214	0,4553	2,1967	0,2547	3,9252	400	0,4381	2,2825	0,2455	4,0725
70	200	0,4155	2,3500	0,2380	4,2000	378	0,4140	2,4153	0,2321	4,3122

Tabelle 15. — *Transpiration des Alhohols bei verschiedenen Temperaturen.*

Temp. °C.	Apparat D.					Apparat E.				
	Zeit in Secunden	Zeit u. Geschwindigk. des Wassers bei 20° = 1		Zeit u. Geschwindigk. des Wassers bei 0° = 1		Zeit in Secunden	Zeit u. Geschwindigkeit des Wassers bei 20° = 1		Zeit u. Geschwindigk. des Wassers bei 0° = 1	
		Zeit	Geschwind.	Zeit	Geschwind.		Zeit	Geschwind.	Zeit	Geschwind.
0	860	1,8297	0,5465	1,0238	0,9767	1642	1,7984	0,5560	1,0079	0,9920
1	840	1,7893	0,5588	1,0012	0,9988	1601	1,7535	0,5702	0,9828	1,0174
3	807	1,7170	0,5824	0,9607	1,0409	1537	1,6834	0,5940	0,9435	1,0598
5	772	1,6425	0,6089	0,9190	1,0880	1473	1,6133	0,6198	0,9042	1,1059
7	738	1,5702	0,6368	0,8785	1,1382	1410	1,5443	0,6475	0,8656	1,1553
10	700	1,4893	0,6714	0,8333	1,2000	1350	1,4786	0,6755	0,8226	1,2066
15	624	1,3276	0,7532	0,7428	1,3461	1213	1,3285	0,7526	0,7446	1,3429
20	562	1,1957	0,8362	0,6690	1,4946	1092	1,1960	0,8360	0,6703	1,4917
25	520	1,1063	0,9038	0,6190	1,6154	1001	1,0963	0,9120	0,6145	1,6273
30	476	1,0127	0,9873	0,5566	1,7646	915	1,0022	0,9978	0,5617	1,7803
35	428	0,9106	1,0981	0,5095	1,9626	843	0,9233	1,0830	0,5175	1,9323
40	391	0,8319	1,2020	0,4654	2,1483	772	0,8455	1,1826	0,4739	2,1101
45	360	0,7659	1,3055	0,4285	2,3333	707	0,7743	1,2913	0,4340	2,3041
50	331,5	0,7053	1,4177	0,3946	2,5339	645	0,7064	1,4155	0,3959	2,5100
55	307	0,6531	1,5309	0,3654	2,7301	592	0,6484	1,5422	0,3634	2,7517
60	285	0,6063	1,6491	0,3392	2,9473	551	0,6035	1,6569	0,3382	2,9564
65	262	0,5574	1,8005	0,3119	3,2061	510	0,5585	1,7901	0,3130	3,1941
70	241	0,5127	1,9502	0,2869	3,4854	468	0,5125	1,9465	0,2873	3,4807

Ueber die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die trocknen Salze organischer einbasischer Säuren und über die Formel desselben;

von Prof. *A. Geuther*.

Es wird nach Gerhardt's Vorgange ganz allgemein angenommen, dafs der Hergang bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Natronsalz einer einbasischen organischen Säure, z. B. der Essigsäure, durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werde :

1) $3\,(NaO\,.\,C^4H^3O^3) + PO^2Cl^3 = 3\,(C^4H^3O^2Cl) + (NaO)^3PO^5$

2) $6\,(NaO\,.\,C^4H^3O^3) + PO^2Cl^3 = 6\,(C^4H^3O^3) + 3\,NaCl + (NaO)^3PO^5$,

dafs also unter allen Umständen die Bildung desjenigen phosphorsauren Natrons, welches 3 Mgt. Natron auf 1 Mgt. Phosphorsäure enthält, statt habe. Ein Nachweis, dafs dem wirklich so ist, liegt nicht vor; eben so wenig ein Zweifel, dafs dem nicht so sein könnte. Man hat sich eben mit der Voraussetzung Gerhardt's, nach welcher das Phosphoroxychlorid das Chlorid der dreibasischen Phosphorsäure ist, einverstanden erklärt und demgemäfs bei seiner Umsetzung die Bildung eines Salzes jener Säure erwartet.

Die Untersuchung des nach der Darstellung von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid bleibenden Retortenrückstandes sowohl, als die im Folgenden beschriebenen Versuche haben indessen gezeigt, dafs dem *nicht* so ist, dafs das Phosphoroxychlorid bei dieser Umsetzung keine Spur von gewöhnlicher dreibasischer Phosphorsäure bildet, sondern dafs stets *einbasische* Metaphosphorsäure entsteht, dafs also der Procefs ganz anders verläuft und zwar nach folgenden Gleichungen :

I. $3(NaO.C^4H^3O^3) + PO^2Cl^3 = C^4H^3O^2Cl + 2C^4H^3O^3 + 2NaCl + NaOPO^5$ *).

II. $4(NaO.C^4H^3O^3) + PO^2Cl^3 = 4C^4H^3O^3 + 3NaCl + NaOPO^5$.

Werden statt 4 Mgt. 6 Mgt. angewandt, so bleiben stets zwei unverändert.

Bei den folgenden Versuchen, welche Hr. Zachariae auf meine Veranlassung ausgeführt hat, wurde im Allgemeinen so verfahren, dafs das Phosphoroxychlorid auf das in einem langhalsigen Kölbchen oder in einer kleinen Retorte befindliche fein gepulverte Natronsalz gegossen, und dasselbe nach eingetretener Reaction zur Vollendung derselben langsam im Wasserbade erhitzt wurde. Um die flüchtigen Producte völlig zu vertreiben wurde die Temperatur im Luft- oder Oelbade bis auf 160° gesteigert, und dabei so lange geblieben, bis kein saurer Geruch mehr bemerkbar war.

1. *Essigsaures Natron und Phosphoroxychlorid.*

Die Trennung des phosphorsauren Natrons vom Chlornatrium gelingt leicht durch wiederholte Fällung der Auflösung des Retorteninhaltes mittelst verdünnten Alkohols. Dabei scheidet sich eine wässerige Lösung aus, die weniger kochsalzhaltig ist. Man schüttelt dieselbe so lange mit neuen Portionen verdünnten Alkohols, bis sie ein in Salpetersäure vollständig lösliches Silbersalz liefert.

Die so erhaltene Lösung des phosphorsauren Natrons *reagirt schwach sauer, trocknet über Schwefelsäure zu einer unkrystallinischen, gummiartigen Masse ein und liefert mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt ein völlig weifses Silbersalz, das im Ueberschufs des Natronsalzes löslich ist, bei einer*

---

*) Es erklärt sich daraus die geringe Ausbeute von Chloracetyl und das reichliche Auftreten von Essigsäureanhydrid bei der Einwirkung von Natronsalz und Phosphoroxychlorid (Ritter, diese Annalen XCV, 210).

Temperatur von 100° weich wird und bei 120° halb geschmolzen erscheint, das sich leicht in Salpetersäure löst und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder weifs gefällt wird.

Erster Versuch. — Der von einer Chloracetyldarstellung herstammende Rückstand wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, filtrirt und über Schwefelsäure gestellt. Es krystallisirte ein grofser Theil des Kochsalzes *) aus; mit der Mutterlauge wurde wie oben angegeben verfahren. Das damit dargestellte völlig weifse Silbersalz ging beim Auswaschen mit reinem Wasser milchicht durchs Filter.

0,910 Grm. des in der Glühhitze geschmolzenen Salzes lieferten nach der Lösung in Salpetersäure 0,725 Grm. Chlorsilber = 0,586 Grm. = 64,4 pC. Silberoxyd.

Die Formel : $AgO . PO^5$ verlangt 62,0 pC. Von der Eigenschaft dieses Silbersalzes, beim Auswaschen etwas Säure zu verlieren, rührt es her, dafs der Silbergehalt etwas zu hoch gefunden wurde. Berzelius fand bei der Analyse des metaphosphorsauren Silberoxyds 64,5 pC. Silberoxyd **).

Zweiter Versuch. — 1,500 Grm. (3 Mgt.) geschmolzenes essigsaures Natron wurden mit 1 Grm. (1 Mgt.) Phosphoroxychlorid behandelt. Die nach dem Erhitzen auf 160° wieder kalt gewordene Masse wurde in Wasser gelöst mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor durch Silberlösung gefällt. Es wurden erhalten 1,8685 Grm. Chlorsilber, d. i. 0,4622 Grm. = 30,8 pC. Chlor. Es hätten nach der oben unter I. aufgeführten Gleichung 28,8 pC. erhalten werden sollen.

Nach der Reduction des geschmolzenen Chlorsilbers mittelst Zink konnte in der wässerigen Flüssigkeit noch eine geringe Menge von Phosphorsäure nachgewiesen werden, so

*) Aus all diesen Lösungen erhält man immer nur Octaëder von Chlornatrium.

**) Gmelin, Handb. Bd. III, S. 605 (5. Aufl.).

dafs dem erhaltenen Chlorsilber also noch etwas phosphorsaures Silberoxyd beigemengt war, woraus sich die erhaltene gröfsere Zahl erklärt.

Ein *dritter Versuch* mit den nämlichen Mengen wie im vorigen ausgeführt, lieferte nach sehr starkem Ansäuern mit Salpetersäure 1,659 Grm. Chlorsilber, was 0,4104 Grm. oder 27,4 pC. Chlor entspricht.

Ein Versuch, die Chlor- und Phosphorsäuremenge neben einander zu bestimmen, scheiterte an der Eigenschaft des Silbersalzes der Phosphorsäure, beim Auswaschen mit reinem Wasser trüb durchs Filter zu gehen. Um diefs zu vermeiden, wurde mit reiner salpetersaurer Natronlösung so lange ausgewaschen, als noch Silber im Filtrat erschien. Der Niederschlag hatte dabei bedeutend sein Volumen vermindert und zeigte sich als aus reinem Chlorsilber bestehend. Das metaphosphorsaure Silber hatte sich also vollständig durch das salpetersaure Natron auswaschen lassen und war als klare Lösung durchs Filter gegangen.

Vierter Versuch. — 2 Grm. (4 Mgt.) essigsaures Natron wurden mit 1 Grm. (1 Mgt.) Phosphoroxychlorid behandelt. Erhalten wurden 2,623 Grm. Chlorsilber = 0,649 Grm. = 32,45 pC. Chlor.

Die oben unter II. aufgeführte Gleichung verlangt 32,47 pC. Wäre der Procefs nach der unter 2. angegebenen Weise verlaufen, so hätten nur *zweidrittel* des gefundenen Chlors im Rückstand enthalten sein können.

Fünfter Versuch. — 74 Grm. (6 Mgt.) essigsaures Natron wurden mit 23 Grm. (1 Mgt.) Phosphoroxychlorid in einer Retorte behandelt, der Essigsäureanhydrid aus dem Oelbade durch Erhitzen bis auf 160° abdestillirt und zuletzt durch Oeffnen des Stöpsels der Rest völlig verjagt. Aus dem Rückstand wurde reines phosphorsaures Natron dargestellt und daraus blendend weifses Silbersalz gewonnen.

0,7665 Grm. desselben bei 120⁰ getrocknet lieferten 0,5835 Chlorsilber = 0,4717 Grm. = 61,6 pC. Silberoxyd. Darnach war es wahrscheinlich, dafs das Salz bei 120⁰ noch etwas Wasser zurückgehalten hatte. Es wurde defshalb eine neue Menge erst bei 120⁰ getrocknet und dann geglüht, dabei ging in der That unter Aufschäumen noch etwas Wasser fort. 1,608 Grm. des geglühten Salzes lieferten 1,285 Grm. Chlorsilber, was 1,039 Grm. = 64,6 pC. Silberoxyd entspricht.

Diese Zahl steht in völliger Uebereinstimmung mit dem oben angeführten analytischen Resultat. Auch bei der Anwendung von 6 Mgt. des Natronsalzes wird also kein anderes phosphors. Salz erzeugt : 2 Mgt. Natronsalz bleiben unverändert.

2. *Essigsaurer Baryt und Phosphoroxychlorid.*

Erster Versuch. — 10 Grm. (3 Mgt.) völlig getrockneter, fein gepulverter essigsaurer Baryt wurden mit 4 Grm. (1 Mgt.) Phosphoroxychlorid in einer Retorte übergossen. In der Kälte trat keine bemerkbare Einwirkung ein. Die Retorte wurde mit aufgerichtetem Halse allmälig im Wasserbade vorsichtig erwärmt und das sich Verflüchtigende wieder zurückfliefsen gelassen. Nach mehrstündiger Behandlung wurde der Rückstand in der Retorte mit kaltem Wasser übergossen und auf einem Filter so lange gewaschen, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthielt. Das zurückbleibende Barytsalz in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, lieferte nach dem Neutralisiren mit Ammoniak ein gelbes Silbersalz.

0,671 Grm. des bei etwa 90⁰ (im Wasserdampftrockenschrank) getrockneten Rückstandes verloren nach dem Glühen 0,081 Grm. = 12,0 pC. Wasser. Die dabei völlig *geschmolzene* Masse wurde in Salzsäure gelöst und durch Schwefelsäure gefällt; erhalten wurden 0,4755 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,312 Grm. = 46,5 pC. Baryt. Die aus

dem Filtrat erhaltene phosphorsaure Ammoniak-Magnesia lieferte nach dem Glühen 0,436 Grm., was 0,279 Grm. = 41,6 pC. Phosphorsäure entspricht.

Zweiter Versuch. — Angewandt wurden die nämlichen Mengen und auf die nämliche Weise verfahren.

1,029 Grm. des zurückbleibenden Barytsalzes bei 100° getrocknet, verloren nach dem Glühen, wobei wieder *Schmelzen* eintrat, 0,109 Grm. = 10,6 pC. Wasser. Die Schmelze lieferte 0,740 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,4859 Grm. = 47,2 pC. Baryt.

Diese Zahlen entsprechen einem phosphorsauren Salz, welches neben Wasser auf 1 Mgt. Baryt 1 Mgt. Phosphorsäure enthält. Die Wassermenge des Salzes ist verschieden, je nach der Temperatur, bei welcher es getrocknet wird. So enthielten 1,2595 Grm. des Barytsalzes nach dem Trocknen bei 120° nur noch 0,077 Grm., d. i. 6,1 pC. durch Glühen austreibbaren Wassers.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes entspricht nahezu der Formel : $BaOH^2O^2 . PO^5$, diejenige des völlig wasserfreien Salzes aber der : $BaO . PO^5$.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
BaO	46,2	46,5	47,2
H^2O^2	10,9	12,0	10,6
PO^5	42,9	41,6	—
	100,0.		

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
BaO	51,9	52,9	52,8
PO^5	48,1	47,3	—
	100,0.		

Daraus folgt unzweifelhaft, dafs auch hier die Bildung von metaphosphorsaurem Baryt statt hatte; derselbe nimmt aber durch Behandlung mit Wasser davon auf, wie das von dem durch Fällen erhaltenen ebenfalls bekannt ist, indem derselbe, wie die auf obige Weise erhaltene Verbindung, unter Aufschäumen beim *Schmelzen* Wasser verliert. Ein solches, durch Fällen mittelst einer Lösung von metaphos-

phorsaurem Natron (von der Darstellung des Acetylchlorürs herstammend) und Chlorbaryum erhaltenes Barytsalz lieferte, wenn es sogleich abfiltrirt worden war, nach dem Trocknen bei 120° durch Glühen 4,5 pC. Wasser; war dasselbe aber erst nach Verlauf von mehreren Tagen abfiltrirt, so betrug das Wasser 6,4 pC., was mit dem obigen Resultat übereinstimmt.

Dafs der Procefs bei dem Barytsalz genau wie bei dem Natronsalz verläuft, zeigt die im Rückstand befindliche Chlormenge. 2 Grm. (3 Mgt.) essigsaurer Baryt wurden mit 0,9 Grm. (1 Mgt.) Phosphoroxychlorid übergossen. Das aus der wässerigen Lösung gefällte Chlorsilber betrug 1,5125 Grm., was 0,374 = 18,7 pC. entspricht. Nach der Berechnung müfsten es 18,6 pC. sein.

3. *Barythydrat und Phosphoroxychlorid.*

Auf 10 Grm. (3 Mgt.) rasch gepulverten und in eine Retorte gebrachten Barythydrats wurden 6 Grm. (etwas mehr als 1 Mgt.) Phosphoroxychlorid gegossen. Es fand schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung und Entwickelung von Salzsäuregas Einwirkung statt. Die Retorte war so gestellt, dafs das sich verflüchtigende Oxychlorid wieder zurückfliefsen konnte. Sie wurde später allmälig im Wasserbade erwärmt und zuletzt längere Zeit das Wasser im Sieden erhalten. Hierauf wurde das überschüssige Oxychlorid abdestillirt. Seine Menge war bedeutend, sie betrug 4,5 Grm. und zeigte demnach an, dafs eine nicht vollständige Zersetzung eingetreten war. Und in der That enthielt der Retortenrückstand noch viel unverändertes Barythydrat, wie sich beim Uebergiefsen mit kaltem Wasser zeigte. Der Rückstand wurde auf dem Filter ausgewaschen, bis das Wasser barytfrei ablief, wozu lange Zeit erforderlich war; er enthielt neben phosphorsaurem Baryt auch kohlensaures Salz (durch

die Berührung mit der Luft gebildet); in Salpetersäure gelöst, mit Silberlösung versetzt und mit Ammoniak neutralisirt entstand ein intensiv gelbes Silbersalz. Von dem bei 100° getrockneten Rückstand lieferten 0,4185 Grm. mit Salpetersäure im Kohlensäureapparat behandelt 0,0225 Grm. Kohlensäure = 5,4 pC.

1,6385 Grm. verloren beim Glühen, wobei keine Spur von Schmelzung zu sehen war, 0,0725 Grm. = 4,4 pC. Wasser; die Lösung in Salzsäure gab 1,708 Grm. schwefelsauren Baryt, was 1,1216 Grm. oder 68,5 pC. Baryt entspricht, und die aus dem Filtrat erhaltene phosphorsaure Ammoniak-Magnesia hinterliefs nach dem Glühen 0,5705 Grm., d. i. 0,3659 Grm. = 22,3 pC. Phosphorsäure.

Die 5,4 pC. Kohlensäure waren an 18,7 pC. Baryt gebunden, der Rest von 49,8 pC. Baryt neben den 4,4 pC. Wasser also an die 22,3 pC. Phosphorsäure. Das ist aber das Verhältnifs, welches in dem gewöhnlichen phosphorsauren Baryt, $Ba^2O^2HO.PO^5$, vorhanden ist. Werden die obigen Zahlen auf 100 berechnet, so hat man :

	berechnet	gefunden
Ba^2O^2	65,67	65,1
HO	3,86	5,7
PO^5	30,47	29,2
	100,00	100,0.

Hier verläuft also die Reaction ganz anders, wie bei der Anwendung eines Salzes, was auch schon die Beachtung der Thatsache lehren mufste, dafs das Phosphoroxychlorid ohne Wirkung auf den Essigsäureanhydrid (und Essigsäurehydrat, Ritter) ist, dagegen sich mit Wasser ganz leicht und vollkommen umsetzt.

Die Bildung von *Metaphosphorsäure* aus dem *Phosphoroxychlorid* bei den vorhergehenden Umsetzungen ist völlig unverständlich, wenn man dasselbe als das Chlorid der dreibasischen Phosphorsäure auffafst; sie wird nur naturgemäfs erklärt, wenn man die von H. Rose *) für das Oxychlorid aufgestellte Formel : $3\ PCl^5$, $2\ PO^5$, gegen welche überhaupt keine einzige Thatsache spricht, annimmt.

Ueber die Zersetzung des Chloroforms durch alkoholische Kalilösung;

von *Demselben.*

Vor längerer Zeit **) habe ich bei der Umsetzung von käuflichem Chloroform durch alkoholische Kalilösung das Auftreten eines mit grüngesäumter Flamme brennbaren Gases beobachtet, welches nicht erhalten werden konnte, wenn reines Chloroform zu den Versuchen verwandt worden war. Dieses Gas wurde als identisch mit der Verbindung Regnault's C^4H^3Cl, die aus dem Elaylchlorür entsteht, angesehen, und daraus sowohl, als aus dem geringeren Chlorgehalt jenes Chloroforms, auf eine Verunreinigung durch Elaylchlorür geschlossen. Später habe ich indessen auch das Auftreten eines Gases bei Anwendung von reinem Chloroform beobachtet. Darüber weiter angestellte Versuche haben ergeben, dafs dasselbe in um so reichlicherer Menge erhalten wird, je verdünnter oder je wässeriger die alkoholische Kali-

*) Pogg. Ann. LXXXV, 512.

**) Diese Annalen XCI, 125.

lösung ist. Es brannte, wenn es nicht durch kaltes Wasser geleitet, aber über demselben aufgefangen war, mit grüner Flamme; war es vorher durch Wasser geströmt, so war keine grüne Färbung bemerkbar, wohl aber ein Leuchten. Wurde dasselbe wiederholt mit Wasser geschüttelt und blieb es längere Zeit über demselben stehen, so zeigte es nach dem Anzünden genau die nichtleuchtende blaue Flamme des Kohlenoxydgases, und seine Identität damit unterliegt keinem Zweifel.

Das Chloroform verhält sich also gegen eine wasserreiche oder verdünnte alkoholische Kalilösung ähnlich, wie sich nach Hermann *) das Bromoform gegen Kalihydrat verhält, wobei nur Kohlenoxyd und Bromkalium entsteht.

Diese Bildung des Kohlenoxydgases scheint mir wenig im Einklang zu stehen mit der in neuerer Zeit für das Chloroform beliebten Auffassungsweise, wonach es das Chlorid eines dreiatomigen Radicals C^2H sein soll. Wäre diefs der Fall, so sollte man bei der Umsetzung desselben mit Kali um so sicherer eine vollständige Verwandlung in Ameisensäure erwarten, je verdünnter die Kalilösung einwirkt, je weniger also an eine tiefer greifende Zersetzung gedacht werden kann. Aber gerade unter diesen Umständen findet die Bildung von Kohlenoxydgas statt.

Diese Zersetzung erscheint nur verständlich, wenn man dem Chloroform die Formel : C^2Gl^2, HGl beilegt; es sind dann die folgenden Phasen zu unterscheiden. Zunächst trennt sich die Salzsäure von dem dem Kohlenoxyd entsprechenden Chlorkohlenstoff; sodann wird dieser zersetzt und Kohlenoxyd gebildet, und dieses wird, sobald es nur Kalihydrattheilchen in genügender Anhäufung vorfindet, vollständig zu Ameisensäure; wenn letzteres aber nicht der Fall ist, so wird es theilweise als Gas entweichen.

*) Diese Annalen XCV, 214.

Ueber die Einwirkung des Einfach-Chlorjods auf einige Kohlenwasserstoffe, auf Elayljodür und Jodäthyl;

von *Demselben.*

Leitet man mittelst Schwefelsäure wohl getrocknetes *Leuchtgas* durch in einer Retorte befindliches geschmolzenes Chlorjod, so wird ersteres unter Wärmeentwickelung von letzterem in reichem Mafse absorbirt. Allmälig scheiden sich grofse Krystalle von Jod aus, während eine Flüssigkeit vorhanden bleibt, die unter 100° leicht überdestillirt werden kann und mit Natronlauge geschüttelt ein farbloses, in Wasser unlösliches, untersinkendes Oel vom Geruch und Siedepunkt des Elaylchlorürs (85°) liefert. Es ist diefs das einzige Product der Einwirkung, und es verhält sich hiernach also das Chlorjod wie freies Chlor, oder wie Antimonsuperchlorid.

$$C^4H^4 + 2\,JCl = C^4H^4Cl^2 + J^2.$$

Mit *Sumpfgas* wurde ebenso verfahren, die mit der Retorte luftdicht verbundene Vorlage mit Eis gut gekühlt, aber es war keine Einwirkung bemerkbar, das Gas ging unverändert durch das erwärmte Chlorjod und brannte ohne jegliche besondere Flammenfärbung. Weder die Bildung von Chlor- noch die von Jodmethyl hatte also statt.

Giefst man zu *Benzol*, das sich in einer Glasröhre befindet, durch ein Trichterrohr allmälig und vorsichtig Chlorjod, so erfolgt unter lebhafter Einwirkung und Erwärmung eine Abscheidung von Jod. Auf 1 Mgt. Benzol wurde 1 Mgt. Chlorjod zugefügt. Das Product wurde mit Wasser und Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium entwässert. Das farblose Oel wurde durch das Licht violett gefärbt und lieferte bei der Destillation unter theilweiser Zersetzung violette

Dämpfe, woraus die Bildung jodhaltiger Producte folgt. Bei weitem die gröfste Menge aber bestand in unverändertem Benzol und krystallinischen hoch siedenden chlorhaltigen Producten, so dafs die Einwirkung des Chlorjods dem des freien Chlors im Allgemeinen analog betrachtet werden mufs.

Als auf trocknes in einer Retorte befindliches *Elayljodür* allmälig Chlorjod gegossen wurde, fand starke Wärmeentwickelung und Abscheidung von Jod statt. Es wurde auf 1 Mgt. Elayljodür 1 Mgt. Chlorjod angewandt und der flüssige Theil von dem festen durch Destillation aus dem Wasserbade getrennt. In der Retorte war neben Jod noch unverändertes Elayljodür vorhanden; das Destillat war ein, nach dem Waschen mit Natronlauge farbloses, in Wasser untersinkendes Oel vom Geruch und Siedepunkt des Elaylchlorürs. Die Einwirkung war also folgende :

$$C^4H^4J^2 + 2JCl = C^4H^4Cl^2 + J^4$$

Fügt man zu *Jodäthyl*, das sich in einem Glasrohr befindet, dessen Stöpsel ein Eingufs- und ein Gasleitungsrohr besitzt, allmälig Chlorjod, so tritt bei jedesmaligem Zusatz desselben Zischen, Wärme- und Gasentwickelung ein. Das Rohr wurde gut gekühlt und allmälig die dem angewandten Jodäthyl äquivalente Menge Chlorjod hinzugefügt. Das sich bei gelindem Erwärmen entwickelnde Gas brannte mit grüngesäumter Flamme und konnte in einer mit Kältemischung umgebenen Röhre zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit condensirt werden, welche, nachdem diese Röhre in Wasser von 18° gestellt wurde, zu sieden begann und bald vollständig daraus abgedunstet war. Es hatte somit die Bildung von Chloräthyl stattgefunden; in dem ursprünglichen Rohr war nur Jod übrig geblieben :

$$C^4H^5J + JCl = C^4H^5Cl + J^2.$$

Laboratorium zu Göttingen, den 22. März 1862.

Ueber das Hydrobenzoïn, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Bittermandelöl;

von *N. Zinin* *).

In meiner Notiz über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen **) habe ich bereits kurz der Einwirkung erwähnt, welche Zink und Chlorwasserstoff auf Bittermandelöl ausüben; jetzt will ich das Product dieser Einwirkung und das beste Verfahren zu seiner Bereitung beschreiben. Man löst vier Theile reines blausäurefreies Bittermandelöl in sechs Theilen Alkohol von 85 pC. auf, setzt dazu noch vier Theile Alkohol von derselben Stärke, welche vorher mit salzsaurem Gase gesättigt worden sind, und trägt nun vorsichtig einen Theil feingekörntes Zink ein; das Gemenge erhitzt sich stark, nimmt eine gelbe oder grünlich-gelbe Farbe an, allein es ist keine Entwickelung von gasförmigem Wasserstoff bemerkbar, aufser dafs über dem Zinke gleichsam eine weifse Wolke von höchst kleinen Blasen sich bildet, von welchen jedoch kaum einige wenige die Oberfläche der Flüssigkeit erreichen. Wenn man die Operation mit beträchtlichen Quantitäten vornimmt und auf einmal alles Zink hineinschüttet, kann sich die Erhitzung bis zum starken Sieden steigern und ein Schäumen statt finden; diefs mufs man jedoch vermeiden, weil sonst aufser dem Hauptproducte sich noch ein Nebenproduct in beträchtlicher Menge bildet. Nach beendigter Einwirkung erhitzt man zum Kochen und läfst erkalten, wobei sich gewöhnlich eine kleine Menge eines dicken

*) Aus dem Bulletin de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXIX, 179.

Oeles absetzt. Sollte der Geruch des Bittermandelöles noch nicht ganz verschwunden sein, was von dem Grade der Sättigung des Alkohols mit salzsaurem Gase, so wie auch von der Energie der ersten freiwilligen, durch die in Arbeit genommenen Quantitäten und durch die Abkühlung von aufsen bedingten Erhitzung abhängig ist, so setzt man der Flüssigkeit etwas Aether hinzu; diefs hat zum Zwecke, den in Aether leichtlöslichen, in Alkohol dagegen schwerlöslichen ölartigen Körper aufzulösen, welcher das Zink überzieht und die Einwirkung der Salzsäure auf dasselbe verhindert. Ist diefs erreicht, so setzt man noch ungefähr einen Theil mit salzsaurem Gase gesättigten Alkohols, und wenn es nöthig ist auch noch etwas Zink hinzu, erwärmt hierauf und kocht endlich bis keine Reaction mehr stattfindet, worauf man die Flüssigkeit mit 3- bis 4mal so viel Wasser vermischt, als man Bittermandelöl angewendet hat; dadurch scheidet sich ein ölartiger oder harzartiger Körper aus, welcher beim Erkalten bald zu einer festen, ziemlich harten krystallinischen Masse erstarrt, die Flüssigkeit aber erfüllt sich mit Krystallen. Man trennt den festen Körper von der Flüssigkeit, wascht ihn gut mit Wasser aus und legt ihn zwischen Fliefspapier; dieses saugt einen die Krystalle durchdringenden ölartigen Körper auf, welcher einen eigenthümlichen, an Benzoëäther erinnernden, aber zugleich scharfen und die Augen reizenden Geruch besitzt. Von der trockenen Masse erhält man, wenn die Operation gut geleitet worden war, gewöhnlich ungefähr drei Viertheile vom Gewichte des angewendeten Bittermandelöls, aufserdem aber bleibt immer noch eine Quantität davon in der wässerigen Flüssigkeit gelöst, und zwar um so mehr, je mehr Alkohol angewendet worden war; diese kann man durch Abdampfen oder durch Abdestilliren des Weingeistes gewinnen, allein dieses Product ist nicht so rein als das durch Wasser gefällte. Auch in das Fliefspapier zieht

sich ein Theil des festen Körpers mit ein, da er in dem öl-artigen Producte leicht löslich ist.

Der feste Körper löst sich leicht in Aether, namentlich in heifsem, noch leichter aber in kochendem Alkohol, und man kann sagen, dafs der geschmolzene Körper sich in allen Verhältnissen mit heifsem Alkohol mischt und damit eine gleichförmige Flüssigkeit bildet. Wenn die zwischen Fliefs-papier geprefste Masse ziemlich fest und weifs ist, kann man sie sogleich aus Alkohol umkrystallisiren, enthält sie aber viel von dem ölartigen Producte, wodurch sie schmutzig grünlich gefärbt erscheint (was besonders der Fall ist, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl angewendet und die Reaction nicht vorsichtig geleitet hat, oder wenn man zu grofse Mengen in Arbeit genommen und zu stark erhitzt oder zu lange gekocht hat), so ist es besser, anfangs den Körper in der möglichst kleinsten Menge Aethers kochend aufzulösen; beim Erkalten setzt sich dann der feste Körper in kleinen Körnern ab, welche man in einem mit Asbest zugestopften Trichter mit kaltem Aether abwascht. Durch Umkrystallisiren dieser Körner aus Alkohol erhält man nun rhombische Tafeln, welche eine bedeutende Ausdehnung in die Länge und Breite annehmen, wenn sie aus schwachem Alkohol sich absetzen, in welchem der Körper in der Siedehitze ziemlich leicht lös-lich ist, da er sich auch in Wasser etwas auflöst. Bein Er-hitzen bis + 130° C. schmilzt er zu einer farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit; sein Siedepunkt liegt jenseits 300° C. Destillirt man ein unreines Präparat, so erhält man ein ölartiges gelbliches Destillat von beson-derem schwachem Geruche, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich, in Aether aber leicht löslich ist und gar keine Krystalle liefert; das bei der Destillation eines reinen Productes übergehende Destillat dagegen erstarrt, namentlich wenn man nur mit kleinen Mengen operirt und

nicht zu stark erhitzt, zu einer krystallinischen Masse, welche aus unverändertem Körper mit einer nur sehr geringen Beimengung eines ölartigen Productes besteht.

Der Analyse zufolge entspricht die Zusammensetzung des neuen Körpers der Formel $C_{14}H_{14}O_2$.

0,4497 Grm. des bei + 100° getrockneten Körpers gaben 0,2675 Wasser und 1,2900 Kohlensäure.

0,667 Grm. des trockenen Körpers gaben 0,395 Wasser und 1,923 Kohlensäure.

	berechnet		gefunden	
C_{14}	168	78,50	78,23	78,62
H_{14}	14	6,54	6,60	6,57
O_2	32	14,96	—	—
		100,00.		

Es haben sich folglich zwei Molecule Bittermandelöl mit zwei Moleculen Wasserstoff zu einem Molecul des neuen Körpers verbunden, nach der Gleichung :

$$2\,C_7H_6O + 2\,H = C_{14}H_{14}O_2.$$

Die Zersetzung, welche der neue Körper bei der Destillation erleidet, gestattete nicht, das specifische Gewicht seines Dampfes zu bestimmen, aber sowohl die Höhe des Kochpunktes, als auch das sogleich zu beschreibende Verhalten gegen oxydirende Körper zeigen, dafs bei seiner Bildung in der That eine Verdoppelung des Moleculs des Bittermandelöls stattgefunden hat, und man kann daher den neuen Körper Hydrobenzoïn nennen. Durch oxydirende Körper verwandelt sich dasselbe aufserordentlich leicht in Benzoïn; die Reaction ist vollkommen rein und es bilden sich keinerlei Nebenproducte. Uebergiefst man Hydrobenzoïn mit seinem doppelten Gewichte Salpetersäure von ungefähr 1,36 spec. Gewicht, so findet bei der gewöhnlichen Temperatur keine Einwirkung statt, bei gelinder Erwärmung aber beginnt die Entwickelung rother Dämpfe, das Gemenge erhitzt sich von selbst stärker,

der feste Körper schmilzt und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit an; schüttelt man nun die Flüssigkeit stark um, so schäumt der geschmolzene Körper stark auf und gesteht plötzlich zu einer festen, weifsen, krystallinischen Masse, ohne dafs eine Erniedrigung der Temperatur stattgefunden hat. Die gebildete feste Masse, welche in kochendem Wasser nicht schmilzt, sich in Weingeist nicht leicht und in Aether noch schwerer löst, ist nichts anderes als reines Benzoïn; sein Gewicht beträgt fast so viel als das des angewandten Hydrobenzoïns. Es versteht sich von selbst, dafs, wenn man stärkere Salpetersäure anwendet und das Gemisch lange erhitzt, man Benzil und nicht Benzoïn erhält, weil letzteres durch starke Salpetersäure leicht in ersteres übergeführt werden kann.

Das Hydrobenzoïn erleidet keine Veränderung weder durch wässerige, noch durch alkoholische Kalilösung; ein reines Präparat wurde mehrmals mit einer alkoholischen Kalilösung so lange gekocht, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten sonderte, und dennoch bestand die obere Schicht aus unverändertem Hydrobenzoïn, mit einer kleinen Menge Weingeist und Kali gemengt, die untere aber aus wässeriger Kalilösung mit einer kleinen Menge aufgelösten Hydrobenzoïns. Keine Spur dieses letzteren war verschwunden; diese Unangreifbarkeit des Hydrobenzoïns durch Aetzkali ist aber sehr bemerkenswerth.

Ueber eine neue Reihe zur Gruppe der Aether gehöriger Verbindungen;

von *Ad. Lieben* und *A. Bauer* *).

In neuerer Zeit haben sich die Bestrebungen der Chemiker mit besonderer Vorliebe der Synthese und der Darstellung kohlenstoffreicherer Verbindungen aus kohlenstoffärmeren zugewendet. Namentlich führte man in den homologen Reihen der Alkohole und der mit ihnen in genetischer Beziehung stehenden Körper zahlreiche Versuche aus, einerseits aus den Kohlenwasserstoffen die ihnen entsprechenden Alkohole darzustellen, andererseits die Verbindungen eines Alkoholradicales in die Verbindungen des nächst höheren Radicales überzuführen.

Wir stellten uns die Aufgabe, zu erforschen, ob es möglich sein würde, in der homologen Reihe der Aether von den kohlenstoffärmeren ausgehend durch eine Reihe von Synthesen zu den Aethern von immer höherem Kohlenstoffgehalt zu gelangen.

Wenn es gelingt im Methyläther $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$ an die Stelle von je einem Atom Wasserstoff des Methyls das Radical Methyl selbst zu substituiren, so erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung des Aethers $\left.\begin{matrix}CH_2 . CH_3\\CH_2 . CH_3\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. Auf dieselbe Weise könnte man vom Aethyläther zum Propyläther gelangen: $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . CH_3\\C_2H_4 . CH_3\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}\Theta$ u. s. w.

Da keine Methode bekannt ist, um direct den Wasserstoff durch Alkoholradicale zu ersetzen, so müssen wir uns eines

---

*) Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der K. Academie der Wissenschaften zu Wien, 10. April 1862, mitgetheilt.

Umweges bedienen. Wir liefsen die Zinkverbindungen der Alkoholradicale auf die einfach-gechlorten Aether einwirken. Das Gelingen dieser Reaction eröffnete unseren Untersuchungen ein weites Feld. Es ist nämlich klar, dafs auf diesem Wege nicht nur möglicherweise die Reihe von bereits bekannten Aethern wird erhalten werden können, sondern es steht zu erwarten, dafs noch zahlreiche isomere Verbindungen entstehen werden, denen vielleicht neue Alkohole und Säuren u. s. w. entsprechen. Die Ausdehnung, welche unsere Arbeit anzunehmen verspricht, veranlafst uns, die Resultate, die wir bisher erhalten haben, hiermit der Oeffentlichkeit zu übergeben, indem wir uns vorbehalten, diese Arbeit in der angedeuteten Richtung fortzusetzen.

Wir haben unseren ersten Versuch nicht mit dem s. g. einfach-gechlorten Methyläther, sondern mit dem Monochloräthyläther, $\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O$, welchen einer von uns *) früher beschrieben hat, angestellt, bewogen durch den Umstand, dafs der letztere leichter in grofser Menge erhalten werden kann, als der erstere.

1. *Einwirkung von Zinkäthyl auf Monochloräther.* — Monochloräther wirkt auf Zinkäthyl sehr heftig ein. Es ist daher zweckmäfsig, um die Einwirkung zu mäfsigen, eine ätherische Lösung von Zinkäthyl, so wie man sie bei der Darstellung dieses Körpers ohnedem erhält, anzuwenden, und ferner diese Reaction bei einer möglichst niederen Temperatur vor sich gehen zu lassen.

Das Zinkäthyl wurde nach Frankland's Methode in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Für die Einwirkung des Monochloräthers auf Zinkäthyl bedienten wir uns eines

*) Diese Annalen CXI, 121.

Apparates ähnlich demjenigen, der von Hofmann und Cahours *) bei Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl angewendet worden ist. In den Tropfapparat, der im Wesentlichen aus einer Glaskugel bestand, deren Aufsatzrohr mit einem Glashahn versehen war, brachten wir den Monochloräther und liefsen ihn nun tropfenweise zur ätherischen Lösung des Zinkäthyls zufliefsen. Jeder Tropfen brachte ein Zischen hervor, wie wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Der Kolben mit Zinkäthyl stand in einer Kältemischung von — 15⁰ C. Während der Reaction entwickelte sich eine kleine Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases, welches wir jedoch, da es offenbar nur von einer secundären Reaction herrührt, vorläufig nicht untersuchten.

Das Ende der Reaction giebt sich dadurch kund, dafs die zufliefsenden Tropfen kein Zischen mehr hervorbringen. Man überzeugt sich hierbei, dafs auf ein Molecul Monochloräther ein halbes Molecul Zinkäthyl erforderlich ist. Es ist jedoch zweckmäfsig, einen kleinen Ueberschufs von Zinkäthyl anzuwenden, um dadurch reinere Producte zu erzielen.

Das Product der Reaction ist, wenn dieselbe langsam und bei niederer Temperatur geleitet wurde, farblos, im entgegengesetzten Falle, wo zugleich auch eine reichlichere Gasmenge entwickelt wird, dunkel gefärbt. Man schüttelt die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser, wobei das überschüssige Zinkäthyl zerlegt wird, und trennt die abgeschiedene Flüssigkeit von der unteren wässerigen Schichte.

Ist die Menge des abgeschiedenen Zinkoxydes irgend erheblich, so behandelt man, um die Trennung zu erleichtern, diefs Product mit sehr verdünnter Salzsäure.

*) Diese Annalen CIV, 8.

Die obere Schicht wurde, nachdem sie nochmals gewaschen und getrocknet worden war, der fractionirten Destillation unterworfen; der Siedepunkt stieg von 35° C. bis über 200° C., die Hauptmenge ging zwischen 130 und 150° C. über. Es gelang uns jedoch nicht, durch wiederholte fractionirte Destillation ein reines Product von constantem Siedepunkt zu erhalten. Um diefs zu erreichen, haben wir es vortheilhaft gefunden, die Hauptmenge mit alkoholischer Kalilösung einige Stunden im Wasserbade zu erhitzen, wobei sich etwas Chlorkalium abschied. Man fällt nun mit Wasser, trennt die oben abgeschiedene Flüssigkeit, schüttelt zu wiederholtenmalen mit Wasser, trocknet und destillirt.

Der bei weitem gröfsere Theil ging bei 137° C. über und stellte eine wasserhelle klare Flüssigkeit dar, welche der Analyse unterworfen Zahlen ergab, die mit den für die Formel : $C_6H_{13}ClO$ berechneten vollkommen übereinstimmen. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Dampfdichte : 4,80 (berechnet 4,71). Diese Substanz besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, brennt mit grüner Flamme, ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser unlöslich. Der Siedepunkt liegt bei 137° C. Das specifische Gewicht wurde bei 0° gleich 0,9735 gefunden.

Die Analyse der Dampfdichte, so wie die Entstehungsweise dieser Substanz lassen keinen Zweifel darüber, dafs ihr folgende rationelle Formel zukommt : $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$. Die Reaction, welche die Entstehung dieser Substanz bedingt, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O\right] + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \overset{''}{Zn} = \overset{''}{Zn}Cl_2 + 2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O\right].$$

Die Existenz dieser Verbindung vermehrt die Zahl der Beweise, dafs dem Monochloräther, somit auch dem Aether,

die relativ zu der früher üblichen doppelte Molecularformel zukommt.

2. *Einwirkung von Monochloräther auf Zinkmethyl.* — Die Einwirkung des Monochloräthers auf Zinkmethyl geht mit Anwendung desselben Apparates ganz in derselben Weise vor sich, wie die oben für Zinkäthyl beschriebene. Die Menge Gas, welche sich hierbei entwickelt, ist noch geringer als oben. Die mit Wasser abgeschiedene und hierauf getrocknete Substanz geht, der Destillation unterworfen, von 35 bis 200° über. Die Hauptmenge destillirt bei 115 bis 130°. Zur Reindarstellung bedienten wir uns abermals der alkoholischen Kalilösung. Die schliefslich erhaltene reine Substanz wurde der Analyse unterworfen, welche zur Formel $C_5H_{11}ClO = \left.\begin{matrix} C_2H_4 . CH_3 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$ führte. Diese Substanz stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruche dar, welche mit grün gesäumter rufsender Flamme brennt, bei 117 bis 118° C. siedet, mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser unlöslich ist. Das spec. Gewicht wurde bei 0° gleich 0,9842 gefunden. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Dampfdichte die Zahl : 4,36. Die theoretisch berechnete Zahl ist : 4,23.

Folgende Gleichung drückt die beschriebene Reaction aus :

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O\right] + \overset{\prime\prime}{Zn}\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. = \overset{\prime\prime}{Zn}Cl_2 + 2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4 . CH_3 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O\right].$$

Man ersieht aus dem Vorstehenden, dafs sich die Einwirkung des Zinkäthyls und Zinkmethyls unter den angegebenen Umständen nur auf die Hälfte des im Monochloräther enthaltenen Chlors erstreckt. Es ist eine Reihe von in die Gruppe der Aether gehörigen Verbindungen entstanden, welche zwischen den Aethern und den durch Einwirkung von Chlor aus ihnen hervorgegangenen ersten Substitutionsproducten

stehen. Man sieht leicht, dafs durch directe Einwirkung von Chlor auf einen Aether niemals ein in diese Reihe gehöriger Körper erhalten werden kann, da jederzeit nur zwei Atome Wasserstoff zugleich durch Chlor ersetzt werden.

Um die Eingangs angedeutete Reaction, wonach das Chlor der s. g. einfach-gechlorten Aether vollständig durch Alkoholradicale ersetzt wird, auszuführen, mufste man unter anderen Umständen als die obigen die Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale auf die einfach-gechlorten Aether erfolgen lassen.

Wir versuchten, die erhaltenen Verbindungen, die noch ein Atom Chlor enthalten, neuerdings mit Zinkäthyl und Zinkmethyl zu behandeln. Bei gewöhnlicher Temperatur findet beinahe gar keine Einwirkung statt. Wir liefsen Zinkäthyl, welches zuvor durch Destillation im Wasserbade von dem gröfsten Theile des Aethers befreit war, in einer zugeschmolzenen Röhre auf die Substanz $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\} O$ einwirken.

Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde die Röhre noch in ein Oelbad übertragen und durch einige Stunden auf 120 bis 140° C. erwärmt. Es hatten sich erhebliche Mengen von Chlorzink abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, darauf getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Die Analyse der bei 114 bis 130° C. übergehenden Fraction ergab Zahlen, die mit der für die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . C_2H_5\end{matrix}\right\} O$ berechneten nahe übereinstimmen.

Die Bildung dieses Körpers wird durch folgende Gleichung versinnlicht :

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\} O\right] + \overset{\prime\prime}{Zn}\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right. = \overset{\prime\prime}{Zn}Cl_2 + 2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . C_2H_5\end{matrix}\right\} O\right].$$

Wir werden, sobald wir diesen Körper in gröfserer Menge und in vollkommener Reinheit erhalten haben, seine Eigenschaften und sein chemisches Verhalten mittheilen.

Umwandlung des Zuckers in Mannit;

von *Ed. Linnemann.*

Die Aepfelsäure, die Fumarsäure und die Maleïnsäure gehen bei der Gährung mit Käse in Bernsteinsäure über.

Die Bildung der Bernsteinsäure beruht offenbar auf Reduction : für Aepfelsäure durch Sauerstoffentziehung, für Fumar- und Maleïnsäure durch Wasserstoffaddition veranlafst.

Die bei vielen Gährungen mehr oder weniger stattfindende Sauerstoffentziehung und Wasserstoffaddition tritt in diesen Fällen so vorherrschend auf, dafs man jene Gährungen geradezu „reducirende“ nennen darf. Dieser hier so leicht zu erfassende Character der Gährung mit Käse scheint früher wenig beachtet worden zu sein. Seit aber Dessaignes und gleichzeitig Schmitt *) die Reduction der Aepfelsäure zu Bernsteinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure kennen gelehrt haben, seit uns Kekulé mit der Umwandlung der Fumarsäure und Maleïnsäure in Bernsteinsäure mittelst Jodwasserstoff oder Natriumamalgam bekannt gemacht hat, ist die Parallele zu leicht zu ziehen, als dafs man über die Entstehung der Bernsteinsäure in den angeführten Gährungen noch im Zweifel sein könnte.

Nach diesen Versuchen, welche in der That Nachahmungen der Gährung der Aepfelsäure, der Fumarsäure und der Maleïnsäure zu Bernsteinsäure sind, scheint es, als ob uns

*) Vgl. diese Annalen CXV, 120. *D. R.*

in den werthvollen Reagentien Jodwasserstoffsäure und Natriumamalgam die Mittel geboten seien, Erscheinungen der Gährung unter anderen Bedingungen nachzuahmen.

Die im Nachfolgenden beschriebene Umwandlung des Zuckers in Mannit mag wohl geeignet sein, diese Betrachtungen noch mehr zu unterstützen.

Die Bildung des bei der sogenannten Milchsäure- und schleimigen Gährung des Zuckers auftretenden Mannits läfst sich als eine Analogie mit der Bildung der Bernsteinsäure aus Fumarsäure ansehen, denn beide, Zucker und Mannit wie Fumarsäure und Bernsteinsäure, zeigen denselben Unterschied von einem Molecul Wasserstoff, und es ist denkbar, dafs man auch dem Zucker jenen Wasserstoff künstlich zuführen könne, wie diefs bei der Fumarsäure geglückt ist :

Fumarsäure				Bernsteinsäure
$C_4H_4O_4$	+	H_2	=	$C_4H_6O_4$
Zucker				Mannit
$C_6H_{12}O_6$	+	H_2	=	$C_6H_{14}O_6$.

Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von modificirtem Rohrzucker mit Natriumamalgam findet diese Aufnahme von Wasserstoff und Umwandlung des Zuckers in Mannit unter starker Wärmeentwickelung wirklich statt.

Man wendet am besten mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur modificirten Rohrzucker an. In die von Säure befreite concentrirte Lösung bringt man nach und nach kleine Mengen von Natriumamalgam. Sobald die Flüssigkeit schwach alkalisch geworden ist, hört die Wasserstoffentwickelung fast gänzlich auf, und hat man die Flüssigkeit schon vor dem Eintragen des Amalgams mit etwas Kali versetzt, so bemerkt man auch nicht einmal diese anfängliche Gasentwickelung. (Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, den Zucker in saurer Lösung mittelst Zink in Mannit überzuführen.)

Es tritt starke Erhitzung ein, die man durch äufseres Abkühlen mäfsigt. Nach vollendeter Einwirkung übersättigt man schwach mit Schwefelsäure, stumpft den Ueberschufs mit Kreide ab und entfernt die Hauptmenge des Schwefelsäuresalzes durch Eindampfen, Krystallisiren und Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge.

Aus der zum Syrup verdampften Flüssigkeit setzt sich der Mannit bei längerem Stehen in Krystallen ab und wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol rein gewonnen. Die Verbrennung des mehrfach krystallisirten Productes gab folgendes Resultat :

0,3502 Grm. gaben 0,5075 Grm. CO_2 und 0,2482 Grm. HO,

woraus sich herleitet :

	berechnet		gefunden
C_6	72	39,56	39,52
H_{14}	14	7,69	7,87
O_6	96	52,75	—
	182.		

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Mannits wurde bei 165 bis 166^0 gefunden, in Uebereinstimmung des Angegebenen.

Ich habe vielfache Versuche über das Verhalten verschiedener Zuckerarten gegen Natriumamalgam angestellt und besonders die durch die Formel $\mathrm{C}_6H_{12}\mathrm{O}_6$ ausgedrückten Isomeren berücksichtigt. Das Verhalten derselben ist sehr verschieden, man beobachtet jedoch mehrfach das Auftreten des Mannits.

Ich beabsichtige später Abgerundeteres über diesen Gegenstand mitzutheilen, und beschränke mich vorläufig darauf, die Entstehung des Mannits aus modificirtem Rohrzucker nachgewiesen zu haben.

Vergleicht man die hier gegebene, auf Wasserstoffaufnahme beruhende Umwandlung des Zuckers in Mannit mit der von Berthelot beobachteten Gährung des Mannits zu Zucker und berücksichtigt weiter die Bildung des Zuckers bei der Behandlung des Mannits mit Salpetersäure, so ergiebt sich daraus, dafs die Entstehung des Zuckers aus Mannit bei jener „Oxydationsgährung" oder Behandlung mit Salpetersäure auf Austritt des dem Zucker zuführbaren Wasserstoffs als Wasser beruht.

Die für Zucker und Mannit aus dieser wechselseitigen Umwandlung hervortretende Beziehung läfst sich, wie man die ähnliche Beziehung zwischen Fumarsäure und Bernsteinsäure durch sich analoge Formeln versinnlicht hat, in folgenden Formeln wiedergeben.

Bernsteinsäure	Fumarsäure
$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_4\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_2\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Mannit	Zucker
$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{\Theta_6H_8}\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$	$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{\Theta_6H_6}\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6.$

Indem jenem Zucker die Eigenschaft zukommt, sich mit Wasserstoff zu Mannit zu vereinigen, ist er für den sechsatomigen Alkohol — den Mannit — der entsprechende Alkohol der nächst wasserstoffärmeren Reihe, und für diesen Zucker hat die von Kekulé für Zucker allgemein gegebene Formel :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_7\Theta\\H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5$$

wenig Wahrscheinlichkeit.

Es ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, welchem Zucker von den verschiedenen Isomeren der Formel $\Theta_6H_{12}\Theta_6$ die Fähigkeit zukommt, Mannit zu bilden. Die Eigenschaften des von Berthelot aus Mannit erhaltenen Zuckers stimmen mit den Eigenschaften der Levulose über-

ein, und das Resultat meiner seitherigen Versuche läfst es sehr wahrscheinlich erscheinen, dafs es derselbe Zucker im modificirten Rohrzucker sei, welcher in Mannit übergeht.

Da man im Allgemeinen beobachtet hat, dafs jene mit freien Verwandtschaftskräften begabten Körper, wie Fumarsäure u. s. w., welche sich direct mit Wasserstoff vereinigen, sich eben so leicht mit Brom verbinden, so schien es wahrscheinlich, dafs sich der Zucker ähnlich verhalten könnte. Die wässerige Lösung des modificirten Rohrzuckers verschluckt in der That schon bei mittlerer Temperatur beträchtliche Mengen von Brom. Es bildet sich hierbei so wenig Bromwasserstoffsäure, dafs man Addition und die Bildung von Bibrommannit voraussetzen darf.

Ich hoffe, dafs es die Eigenschaften der entstehenden Verbindung erlauben werden, einigen Aufschlufs über diese Vermuthung zu erhalten.

Gent, den 12. April 1862.

Umwandlung des Aldehyds zu Alkohol;

von *A. Wurtz* *).

Es ist mir vor Kurzem **) gelungen, das Aethylenoxyd durch directe Addition von Wasserstoff zu Alkohol umzuwandeln, indem ich nämlich eine wässerige Lösung von Aethylenoxyd auf Natriumamalgam einwirken liefs. Melsens hat diese Reaction zur Einleitung s. g. umgekehrter Substitutionen früher angewendet, und in neuerer Zeit ist sie von verschie-

*) Compt. rend. LIV, 915.

**) Diese Annalen CXXII, 358.

denen Chemikern sowohl zur Substitution von Wasserstoff an die Stelle des Chlors als zur Zuführung von Wasserstoff zu *nicht gesättigten* organischen Verbindungen in Anwendung gebracht worden.

Ich habe in demselben Aufsatz eines schon vor mehreren Jahren angestellten aber fruchtlos gebliebenen Versuchs erwähnt, das mit dem Aethylenoxyd isomere Aldehyd durch Einwirkung von Wasserstoff, wie der letztere sich aus einem Gemenge von Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, zu Alkohol umzuwandeln.

Diese von mir erhaltenen Resultate waren mir um so auffallender, da die Beziehungen des Aldehyds zum Alkohol gewifs engere sind, als die des Aethylenoxyds zum Alkohol. In der Besorgnifs, bei meinen früheren Versuchen mit Aldehyd möge ein Irrthum begangen worden sein, habe ich dieselben wiederholt, aber das Resultat war dasselbe. — 5 Grm. reines Aldehyd wurden zu Zink und verdünnter Schwefelsäure in einen Kolben gegeben, welcher mit Eis umgeben und mit einem zweimal rechtwinkelig gebogenen Entwickelungsrohr versehen war, dessen längerer Schenkel in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder tauchte, um den Druck im Innern des Kolbens zu verstärken. Am anderen Tage roch die in dem Kolben enthaltene Flüssigkeit noch stark nach Aldehyd. Die Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, und das Uebergehende in einer gut abgekühlten Vorlage aufgesammelt; die Destillation wurde unterbrochen, nachdem das Thermometer einige Zeit bei 100° gestanden hatte und dann noch etwas höher gestiegen war. Bei der Rectification des Destillats gingen, unterhalb 40°, $2^1/_2$ Grm. Aldehyd über; aus dem dann noch Rückständigen schied sich bei Zusatz von trockenem kohlensaurem Kali eine geringe Menge einer als leichte Schichte aufschwimmenden, noch stark nach Aldehyd riechenden Flüssigkeit über, welche bei Einwirkung von Aetzkali Aldehyd-

harz bildete und aus welcher sich durch Destillation nur eine Spur von einer Flüssigkeit gewinnen liefs, welche nahezu den Siedepunkt des Alkohols, nicht aber den Geruch desselben hatte. Ohne dafs ich behaupten will, es bilde sich bei dem hier beschriebenen Vorgang überhaupt kein Alkohol, betrachte ich es doch als gewifs, dafs sich höchstens Spuren davon bilden.

Das Resultat war ganz dasselbe bei Anwendung von Salzsäure an der Stelle der Schwefelsäure; die Menge der letzterwähnten Flüssigkeit war vielleicht etwas gröfser, aber immer noch unzureichend zur Analyse und weniger als $^1/_{20}$ von dem wiedergefundenen Aldehyd betragend. Bei dem Mischen mit concentrirter Schwefelsäure erhitzte sich diese Flüssigkeit, aber das Gemische schwärzte sich sofort unter Verdickung. Es gelang mir auch nicht, nach dem eben beschriebenen Verfahren durch Anwendung von Eisen oder von einem an Zink reichen Amalgam (in diesem Fall wirkt die Säure nur langsam und unvollständig ein) an der Stelle des Zinks das Aldehyd zu Alkohol umzuwandeln.

Wohl aber gelingt diefs sehr leicht bei Anwendung von Natriumamalgam, und zwar wird dieser Erfolg schon erreicht, wenn man einfach eine verdünnte wässerige Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam zusammenbringt. Das hierbei entstehende Natron läfst einen Theil des Aldehyds sich verharzen, aber ein anderer Theil des letzteren wird zu Alkohol. Die Menge des sich bildenden Alkohols ist erheblich, wenn man der angemessen kalt gehaltenen Flüssigkeit kleine Mengen Chlorwasserstoff zusetzt, so dafs sie immer schwach sauer reagirt; in diesem Falle geht die Umwandlung rasch vor sich. Nach beendeter Einwirkung findet man bei der Destillation des Productes keine Spur Aldehyd; aber aus dem zuerst Uebergegangenen kann man mittelst trockenen kohlensauren Kali's eine Flüssigkeitsschichte abscheiden, welche erheblich

viel Alkohol enthält. Letzterer geht bei der Rectification dieser Flüssigkeit zuerst über, aber zuletzt steigt das Thermometer allmälig bis über 90°, und es hinterbleibt eine kleine Menge einer Flüssigkeit, welche so wie Bauer's Acraldehyd oder der von Lieben durch die Einwirkung gewisser Salze auf Aldehyd erhaltene Körper riecht und schmeckt.

Der auf diese Art erhaltene Alkohol wurde durch Destillation über kohlensaures Kali und dann über Aetzbaryt gereinigt. Er zeigte genau den Geruch und den Siedepunkt des gewöhnlichen Alkohols; bei Behandlung mit Kalium entwickelte er Wasserstoff und gab er Kaliumäthylat. Da die Analyse dieses Alkohols nicht ganz richtige Zahlen ergab, wurde er zu Jodäthyl umgewandelt; dieses ging zwischen 72 und 73° über, und gab bei der Analyse 14,7 pC. C und 3,4 pC. H, während sich nach der Formel Є_2H_5J 15,2 pC. C und 3,1 pC. H berechnen. Mit dem erst erhaltenen Kaliumäthylat zusammengebracht gab dieses Jodäthyl Jodkalium und Aether.

Es bleibt somit kein Zweifel darüber, dafs durch directes Zutreten des durch Natriumamalgam entwickelten Wasserstoffs zu den Elementen des Aldehyds Alkohol gebildet wird. Wefshalb aber geht diese Umwandlung gar nicht oder nur sehr schwierig durch die Einwirkung des Wasserstoffs vor sich, welcher mittelst Zink oder Eisen frei gemacht wird? Diefs ist eine schwierig zu beantwortende Frage. Vielleicht steht die Verschiedenheit des Vorgangs damit in Zusammenhang, dafs 1 Atom der beiden letzten Metalle (Ƶn = 64; Fe = 56) H_2 ausscheidet, welches sich als freier Wasserstoff entwickeln kann, während 1 Atom Natrium (Na = 23) H ausscheidet, welches sich entweder mit H zu freiem Wasserstoff oder mit einem zur Verbindung mit Wasserstoff geneigten Körper vereinigen mufs. Es ist diefs eine einfache Vermuthung, auf welcher ich nicht weiter beharren will.

Ich füge noch hinzu, dafs ich durch Zusatz von Aethylenoxyd zu einem Gemenge von Zink mit verdünnter Schwefelsäure keine Spur Alkohol erhalten habe.

Ueber eine Umwandlung des Harnstoffs;

von *Fleury* *).

Der Harnstoff $C_2H_4N_2O_2$ läfst sich durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff zu Schwefelcyanammonium $NH_4, C_2NS_2 = C_2H_4N_2S_2$ umwandeln. Als Harnstoff mit schwach überschüssigem Schwefelkohlenstoff und wasserfreiem Alkohol in eine sehr starke Glasröhre eingeschmolzen 36 Stunden lang auf 100^0 erhitzt worden war, krystallisirte beim Erkalten kein Harnstoff. Beim Oeffnen der Röhre entwich viel Kohlensäure und die gelbliche Flüssigkeit enthielt neben einem lauchartig riechenden Körper Schwefelcyanammonium; eingedampft gab sie etwas zerfliefsliche Krystalle, welche mit verdünnter Kalilauge Ammoniak entwickelten und mit Untersalpetersäure nicht das für Harnstoff characteristische Aufbrausen zeigten.

$$C_2H_4N_2O_2 + CS_2 = CO_2 + C_2H_4N_2S_2.$$

Gröfsere Schwierigkeiten bietet die umgekehrte Umwandlung. Bei dem Erhitzen von Schwefelcyanammonium mit Quecksilberoxyd und wasserfreiem Alkohol in zugeschmolzener Röhre auf 100^0 bildete sich eine in Wasser und in Alkohol lösliche Doppel-Schwefelcyanverbindung von Ammonium und Quecksilber, welche übrigens auch schon in der Kälte aus Schwefelcyanammonium und Quecksilberoxyd unter Freiwerden von Ammoniak entsteht. Bei Anwendung von Silberoxyd ergaben sich complicirtere Resultate; es bildeten sich Schwefelcyansilber, Schwefelsilber, schwefelsaures Silberoxyd und eine noch nicht in genügender Menge für genauere Untersuchung erhaltene Substanz, die mit Untersalpetersäure enthaltender Salpetersäure, nicht aber mit reiner, eine lebhafte Gasentwickelung, wie es Harnstoff thut, zeigte.

*) Im Ausz. aus Compt. rend. LIV, 519.

Ausgegeben den 8. Juli 1862.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIII. Bandes zweites Heft.

Ueber das Rutin;

von *C. Zwenger* und *F. Dronke*.

Weifs*) hat zuerst aus der Gartenraute (*Ruta graveolens* L.) einen krystallisirbaren Stoff dargestellt, den er Rutin nannte und der einige Zeit nachher von Bornträger**) unter dem Namen Rutinsäure genauer beschrieben ward. Später gaben Rochleder und Hlasiwetz***) an, dafs auch in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa* L., den s. g. Cappern, Rutin enthalten sei. Bald darauf, nachdem Rigaud†) das Quercitrin als ein Glucosid erkannt hatte, zeigte Hlasiwetz††), dafs das Rutin sich gleichfalls wie das Quercitrin durch Säuren in Zucker und Quercetin spalten lasse, und glaubte auf diese Zersetzung gestützt die Identität beider Körper annehmen zu müssen; eine Annahme, die seither allgemein als gültig angesehen wurde. Derselbe Chemiker machte endlich in einer anderen Abhandlung†††) darauf aufmerksam, dafs das Quercitrin je nach seinem Ursprung

*) Pharmaceutisches Centralblatt, Jahrg. 1842, 903.

**) Diese Annalen LIII, 385.

***) Daselbst LXXXII, 197.

†) Daselbst XC, 283.

††) Berichte d. Wiener Academie XVII, 375 u. diese Ann. XCVI, 123.

†††) Diese Annalen CXII, 96.

stets einen bedeutend differirenden Zuckergehalt zeige, und schlofs aus dieser Erscheinung, dafs wahrscheinlich das Quercetin mit demselben Zucker in verschiedenen Verhältnissen sich verbinden könne. Nachdem wir aber in unserer Abhandlung „Ueber das Robinin" u. s. w. *) gezeigt haben, dafs in der Natur gepaarte Quercetinverbindungen vorkommen, welche sich durch die wesentlich verschiedenen Zuckerarten, die sie gebunden enthalten, unterscheiden, so sahen wir uns dadurch veranlafst, in dieser Richtung auch die Glucoside aus der Gartenraute und den Cappern einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Wir fanden hierbei, dafs zwar beide Körper unter sich allerdings identisch, aber von dem Quercitrin und Robinin bestimmt unterschieden sind, und wollen defswegen den ursprünglichen Namen „Rutin" für das aus der Gartenraute und den Cappern dargestellte Glucosid hier beibehalten.

Rutin.

Aus der getrockneten und zerschnittenen Gartenraute läfst sich durch kochendes Wasser das Rutin zwar leicht ausziehen, aber selbst nach Monate langem Stehen scheidet sich aus der concentrirten Lösung dasselbe nicht ab. Man kocht defswegen am sichersten die Blätter nach der Vorschrift von Weifs mit Essig aus und läfst die filtrirte und stark eingedampfte Lösung längere Zeit ruhig stehen, wo dann das Rutin sich nach und nach in höchst unreinem Zustande krystallinisch ausscheidet. Die Reindarstellung des Rutins bietet aber defswegen einige Schwierigkeiten dar, weil eine dunkelgrünliche harzige Masse nur aufserordentlich schwer durch Umkrystallisiren zu entfernen ist, obgleich sie bei jedem neuen Auflösen in Wasser, Weingeist oder Essigsäure zum Theil ungelöst zurückbleibt. Nur dadurch, dafs wir das wiederholt

*) Diese Annalen Suppl. I, 257.

umkrystallisirte Rutin nach derselben Methode, wie wir sie bei der Darstellung des Quercitrins*) angewandt haben, behandelten, gelang es uns, dasselbe von dieser Verunreinigung zu befreien. Es konnten nämlich aus der weingeistigen Rutinlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure und nach dem Filtriren des dadurch gewöhnlich entstehenden Niederschlages mittelst neutralen essigsauren Bleioxyds die Unreinigkeiten ziemlich vollständig ausgefällt werden, während das Rutinbleioxyd in Lösung blieb. Nach dem Entfernen des Niederschlages ward das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die eingedampfte Masse wurde dann so lange wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bis sie sich ohne jeden Rückstand löste und beim Erkalten nur rein gelbe, keinen Stich in das Grünliche zeigende Krystalle lieferte.

Das so dargestellte Rutin war aber auffallender Weise trotz des öfteren Umkrystallisirens immer noch mit einem Körper in sehr geringer Menge verunreinigt, der demselben hartnäckig anhaftete und der nach seinen Eigenschaften dem Cumarin in hohem Grade ähnlich, wenn nicht mit demselben identisch ist. Das damit verunreinigte Rutin, welches sowohl beim schwachen Erhitzen als auch beim Kochen einer wässerigen Lösung den characteristischen Geruch nach Cumarin zeigte, wurde defswegen wiederholt mit Aether ausgekocht, wodurch bei der Unlöslichkeit des Rutins in Aether eine Trennung, wenngleich nur schwierig, herbeigeführt werden konnte.

Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten des Aethers neutrale undeutliche Krystalle aus, die den bekannten Geruch nach Cumarin besafsen, in kochendem

*) Diese Annalen Suppl. I, 257.

Wasser, Alkohol und Aether löslich waren, auch bei schwach erhöhter Temperatur zwischen zwei Uhrgläsern sich sublimiren liefsen. Wir erhielten aber von dieser Substanz eine viel zu geringe Quantität, um damit eine genauere Untersuchung anstellen zu können. Nur den Schmelzpunkt suchten wir zu bestimmen, um auf diesem Wege die Identität mit dem Cumarin annähernd festzustellen. Es zeigte sich aber hierbei, dafs über den Schmelzpunkt des Cumarins selbst noch keine genauen Angaben vorliegen, da derselbe von verschiedenen Chemikern bei 40, 50 und 120° C. angegeben wird.

Reines aus Tonkabohnen dargestelltes Cumarin schmolz nach unseren Versuchen im Wasserbad bei 67° C. Denselben Schmelzpunkt zeigte das sublimirte Cumarin. Uebergofs man aber das Cumarin mit Wasser, so war sein Schmelzpunkt, wahrscheinlich weil es Wasser bindet, um 8° C. niedriger, nämlich bei 59° C. Obgleich in diesem Umstand zum Theil der Grund der unrichtigen Angaben über den Schmelzpunkt des Cumarins liegen mag, so ist es doch nicht unwahrscheinlich, dafs unter dem Namen „Cumarin“ verschiedene, sehr ähnliche Körper zusammengeworfen worden sind. So soll das Cumarin aus *Angraecum fragrans* (Fahamblätter) und aus *Melilotus officinalis* (Steinklee) erst bei 120° C. [Gobley*)] schmelzen und auch eine andere procentische Zusammensetzung [Guillemette**), Gobley] wie das aus *Dipterix odorata* (Tonkabohnen) und *Asperula odorata* (Waldmeister) [Delalande***), Bleibtreu†)] dargestellte besitzen.

Unser Körper, der aus Wasser und dann aus Aether umkrystallisirt worden war, schmolz noch nicht bei 100° C.

*) Journal de Pharmacie, III. Série, Tome XVII, 348.

**) Daselbst, II. Série, Tome XXI, 172.

***) Annales de Chimie et Physique, III. Série, Tome VI, 343.

†) Diese Annalen LIX, 177.

und würde schon dadurch, wenn er überhaupt rein war, von dem gewöhnlichen Cumarin sich unterscheiden.

Wir müssen es übrigens dahin gestellt sein lassen, ob diese Substanz das Rutin ständig begleitet, bemerken aber, dafs wir bei den wiederholten Darstellungen des Rutins dieselbe regelmäfsig gefunden haben, trotzdem dafs die Gartenraute aus verschiedenen Quellen bezogen worden war.

Aus den Cappern läfst sich dagegen das Rutin viel leichter gewinnen, da es sich aus der eingedampften wässerigen Abkochung schon ziemlich rein, ohne die bei der Gartenraute störende harzartige Masse ausscheidet, aber die Ausbeute ist hier eine unsichere, weil nicht alle Sorten des Handels dasselbe in gleich erheblicher Quantität enthalten. Um es rein darzustellen wurde das wiederholt umkrystallisirte Rutin in heifsem Wasser gelöst, der Flüssigkeit mit Vorsicht einige Tropfen neutrales essigsaures Bleioxyd, um die Unreinigkeiten auszufällen, zugesetzt und das Filtrat auf die oben angegebene Weise behandelt. Bei dem Zusatz von essigsaurem Bleioxyd ist es wesentlich nothwendig, einen Ueberschufs zu vermeiden, weil sonst auch Rutinbleioxyd ausgefällt werden würde.

Das reine Rutin ist in kaltem Wasser kaum löslich, in kochendem dagegen löst es sich mit blafsgelber Farbe, die durch Zusatz von verdünnten Säuren alsbald wieder verschwindet, leicht auf. Beim Erkalten wird es in hellgelben, schwach seidenglänzenden feinen Nadeln, die dem Robinin durchaus gleichen, rasch wieder ausgeschieden. Bei einiger Concentration erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die wässerige Lösung zeigt einen im Anfang schwach adstringirenden, später salzigen Geschmack. In kochendem Alkohol löst es sich leicht, die Lösung scheidet aber nur beim allmäligen Verdunsten des Alkohols Krystalle ab. In Aether ist es unlöslich. Weder die wässerige, noch die

weingeistige Lösung besitzt eine saure Reaction. Das blaue Lackmuspapier wird durch die gelbe Farbe des gelösten Rutins nur grün gefärbt.

Das krystallisirte Rutin ist wasserhaltig und verliert einen Theil dieses Wassers bei 100° C., während ein weiterer Theil, ähnlich wie bei dem Quercitrin, erst bei 150 bis 160° C. entweicht. Bei 190° C. fängt es an zusammenzusintern und schmilzt bei noch etwas höherer Temperatur zu einer gelben zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt und mit Wasser übergossen dasselbe wieder bindet. Bei stärkerem Erhitzen tritt unter Zersetzung und Ausscheidung von Kohle der Geruch nach verbranntem Zucker ein. Unter den Destillationsproducten findet sich Quercetin.

Kupferoxydkali wird durch Rutin nicht reducirt. Es scheidet sich zwar beim anhaltenden Kochen mitunter ein flockiger, gelblich gefärbter Niederschlag in sehr geringer Menge aus, der aber kein Kupferoxydul enthält. Dagegen erfährt salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid leicht, schon in der Kälte, eine Reduction. In reinen und kohlensauren Alkalien löst sich das Rutin mit gelber Farbe auf. Die Lösungen färben sich gewöhnlich an der Luft dunkler, namentlich tritt diese Farbenveränderung bei einer ammoniakalischen Lösung rasch ein. Mit Eisenchlorid erhält man eine intensiv dunkelgrüne Färbung, die in wässeriger Lösung beim Kochen rothbraun wird. Auch Eisenchlorür erzeugt eine braunrothe, einen Stich in das Grünliche zeigende Färbung. Durch Salpetersäure wird das Rutin beim Kochen, ähnlich wie das Quercitrin, vorzugsweise in Oxalsäure umgewandelt.

Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird eine wässerige Auflösung des Rutins nur dann als ein orangegelber Niederschlag ausgefällt, wenn ersteres im Ueberschufs vorhanden ist, während weingeistige Lösungen sogleich eine solche Fällung erzeugen. Diese Niederschläge besitzen aber keine

constante Zusammensetzung, denn die bei 100° C. getrockneten, von verschiedenen Darstellungen erhaltenen Verbindungen gaben 38,80 pC., 39,73 pC., 40,94 pC., 42,00 und 42,10 pC., 47,09 pC., 48,11 pC. Blei, während Bornträger 43,57 pC. und Rochleder und Hlasiwetz 41,41 pC. Blei fanden.

Weifs sowohl wie Bornträger haben das aus der Gartenraute gewonnene Rutin wohl nicht ganz rein in Händen gehabt; wenigstens stimmen viele ihrer Angaben mit den unserigen nicht überein. So soll z. B. das Rutin durch eine eigenthümliche grüngelbe Farbe sich auszeichnen, nur aufserordentlich schwer aus Wasser krystallisiren, Kupferoxydsalze grün niederschlagen und in weingeistiger Lösung nicht nur eine entschieden saure Reaction besitzen, sondern auch durch eine alkoholische Chlorcalciumlösung dunkelgrün gefällt werden; alles Eigenschaften, die dem reinen Rutin nicht zukommen.

Aus Raute :

I. 0,1750 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3193 Grm. Kohlensäure und 0,0842 Grm. Wasser.

II. 0,2088 Grm. Substanz gaben 0,3786 Grm. Kohlensäure und 0,1064 Grm. Wasser.

III. 0,1466 Grm. Substanz gaben 0,2640 Grm. Kohlensäure und 0,0737 Grm. Wasser.

Aus Cappern :

IV. 0,2068 Grm. Substanz gaben 0,3758 Grm. Kohlensäure und 0,1006 Grm. Wasser.

V. 0,1792 Grm. Substanz gaben 0,3258 Grm. Kohlensäure und 0,0880 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen :

	Aus Raute			aus Cappern	
	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	49,76	49,45	49,11	49,56	49,58
Wasserstoff	5,34	5,65	5,57	5,40	5,45
Sauerstoff	44,90	44,90	45,32	45,04	44,97
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{50}H_{32}O_{34}$, welche in 100 Theilen giebt :

	Berechnet		gefunden		
			Mittel aus 5 Analysen (Zw. u. Dr.)	Mittel aus 2 Analysen Bornträger	Rochleder und Hlasiwetz
50 Aeq. Kohlenstoff	300	49,66	49,49	50,30	50,15
32 Aeq. Wasserstoff	32	5,29	5,48	5,60	5,70
34 Aeq. Sauerstoff	272	45,05	45,03	44,10	44,15
	604	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus Raute :

I. 0,2564 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. 0,0044 Grm. Wasser = 1,71 pC.

II. 0,5620 Grm. Substanz verloren 0,0094 Grm. Wasser = 1,67 pC.

III. 0,4116 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung verloren 0,0060 Grm. Wasser = 1,45 pC.

IV. 0,5758 Grm. Substanz verloren 0,0094 Grm. Wasser = 1,64 pC.

V. 0,4172 Grm. Substanz von einer dritten Darstellung verloren 0,0070 Grm. Wasser = 1,67 pC.

Aus Cappern :

VI. 0,4590 Grm. Substanz verloren 0,0098 Grm. Wasser = 2,13 pC.

VII. 0,4956 Grm. Substanz verloren 0,0108 Grm. Wasser = 2,17 pC.

VIII. 0,1981 Grm. Substanz von einer anderen Darstellung verloren 0,0041 Grm. Wasser = 2,06 pC.

Das lufttrockene Rutin hat also beim Erhitzen auf 100° C. 1 Aequivalent Wasser verloren, denn die Formel $C_{50}H_{32}O_{34}$ + aq. verlangt 1,47 pC. Wasserverlust.

Der Grund, wefshalb das aus Cappern gewonnene Rutin einen etwas gröfseren Wasserverlust zeigte, liegt wahrscheinlich darin, dafs sich dasselbe feiner krystallisirt ausgeschieden hatte und in Folge dessen hygroscopischer war.

Das Quercitrin verliert unter denselben Verhältnissen 5,86 pC. und das Robinin 14,45 pC. Wasser.

Aus Raute :

I. 0,1854 Grm. bei 150 bis 160° C. ausgetrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,0843 Grm. Wasser.

Aus Cappern :

II. 0,1781 Grm. Substanz gaben 0,3440 Grm. Kohlensäure und 0,0802 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{50}H_{28}O_{30}$ verlangt in 100 Theilen :

	Berechnet		gefunden	
			I.	II.
50 Aeq. Kohlenstoff	300	52,81	—	52,66
28 Aeq. Wasserstoff	28	4,92	5,04	5,00
30 Aeq. Sauerstoff	240	42,27	—	42,34
	568	100,00	—	100,00.

Aus Raute :

I. 0,3002 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz verloren durch anhaltendes Austrocknen bei 150 bis 160° C. 0,0178 Grm. Wasser = 5,92 pC.

Aus Cappern :

II. 0,1766 Grm. Substanz verloren 0,0100 Grm. Wasser = 5,66 pC.

III. 0,2390 Grm. Substanz verloren 0,0134 Grm. Wasser = 5,60 pC.

Das bei dieser Temperatur getrocknete Rutin verlor demnach noch weitere 4 Aequivalente Wasser, denn die Formel $C_{50}H_{28}O_{30} + 4HO$ verlangt 5,96 pC. Wasserverlust.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren erfährt das Rutin ganz in ähnlicher Weise wie das Quercitrin und Robinin leicht eine Spaltung. Es bildet sich Zucker und Quercetin, welches letztere sich aus der verdünnten Lösung ziemlich vollständig bei längerem Stehen ausscheidet. Durch Emulsin wird eine solche Spaltung nicht hervorgerufen.

Quercetin.

Das ausgeschiedene Quercetin besafs alle physikalischen und chemischen Eigenschaften, die wir in unserer oben erwähnten Abhandlung specieller angeführt haben, so genau, dafs über die Identität desselben kein Zweifel herrschen konnte. Wir wollen bei dieser Gelegenheit übrigens nochmals hervorheben, dafs das Quercetin, den Angaben anderer Chemiker entgegen, auf Kupferoxydkali in hohem Grade reducirend wirkt.

Aus Raute :

I. 0,2782 Grm. anhaltend bei 120° C. getrocknetes Quercetin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6041 Grm. Kohlensäure und 0,0910 Grm. Wasser.

II. 0,2948 Grm. Substanz gaben 0,6445 Grm. Kohlensäure und 0,0974 Grm. Wasser.

Aus Cappern :

III. 0,1778 Grm. Substanz gaben 0,3918 Grm. Kohlensäure und 0,0619 Grm. Wasser.

	Berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
26 Aeq. Kohlenstoff	156	59,54	59,21	59,62	60,09
10 Aeq. Wasserstoff	10	3,81	3,63	3,67	3,86
12 Aeq. Sauerstoff	96	36,65	37,16	36,71	36,05
	262	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das bei höherer Temperatur getrocknete, direct aus Quercitrin dargestellte Quercetin gab früher genau dieselben Zahlen.

Hlasiwetz*) hat bekanntlich vor nicht langer Zeit die interessante Entdeckung gemacht, dafs das Quercetin beim Schmelzen mit Kalihydrat sich in Phloroglucin und Quercetinsäure spalte und dafs mithin das Quercetin selbst eine gepaarte Zuckerverbindung im weiteren Sinne des Wortes darstelle. Er hat in Folge dessen für das Quercetin die Formel $C_{46}H_{16}O_{20}$ angenommen und die Zersetzung des Quercetins durch folgende Gleichung entwickelt :

$$\underbrace{C_{46}H_{16}O_{20}}_{\text{Quercetin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_{34}H_{12}O_{16}}_{\text{Quercetinsäure}}.$$

Nach der von uns aufgestellten Formel des Quercetins würde die Zersetzung in folgender Weise stattfinden :

$$\underbrace{3\,(C_{26}H_{10}O_{12})}_{\text{Quercetin}} + 2\,HO = \underbrace{3\,(C_{12}H_6O_6)}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_{42}H_{14}O_{20}}_{\text{Quercetinsäure}}.$$

Die hier angenommene hypothetische Formel für Quercetinsäure verlangt 59,15 pC. Kohlenstoff und 3,28 pC. Wasserstoff, welche Zahlen mit den von Hlasiwetz gefundenen annähernd übereinstimmen.

*) Diese Annalen CXII, 96.

Zucker.

In der durch Spalten einer wässerigen Lösung des Rutins mittelst verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Flüssigkeit wurde, nach Entfernen des ausgeschiedenen Quercetins, die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Durch Lösen des Rückstandes in Alkohol und Fällen mit Aether erhielt man einen beinahe farblosen Syrup, der unter keiner Bedingung krystallisirt erhalten werden konnte. Er reducirte schon in der Kälte Kupferoxydkali, gab mit Salpetersäure gekocht nur Oxalsäure und konnte durch Hefe ebensowenig wie der Robinin- oder Quercitrinzucker in geistige Gährung versetzt werden. Eine ziemlich concentrirte Lösung des Zuckers zeigte nach den durch Dr. A. Wüllner angestellten Versuchen im Soleil'schen Apparat keine Drehung der Polarisationsebene.

Dieser Zucker unterscheidet sich also von dem Robininzucker, mit dem er sonst die gröfste Aehnlichkeit hat, nur durch die Unfähigkeit, bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure zu liefern, während er von dem Quercitrinzucker durch die mangelnde Eigenschaft zu krystallisiren unterschieden ist.

Dem bei 100° C. getrockneten Rutin kommt nach unseren Analysen die Formel $C_{26}H_{10}O_{12} + 2(C_{12}H_9O_9) + 4HO$ zu, welche letzteren 4 Aequivalente Wasser bei einer Temperatur von 150 bis 160° C. ausgetrieben werden können. Das lufttrockene Rutin enthält aber noch ein weiteres Aequivalent Wasser, welches schon bei 100° C. entweicht. Beim Spalten mufs demnach die bei 100° C. getrocknete Substanz nach der obigen Formel 43,37 pC. Quercetin liefern.

Aus Raute :

I. 0,4056 Grm. bei 100° C. getrocknetes Rutin lieferten beim Spalten mit verdünnter Schwefelsäure 0,1706 Grm. bei 100° C. getrocknetes Quercetin = 42,06 pC.

II. 0,3710 Grm. Substanz lieferten 0,1456 Grm. Quercetin = 39,24 pC.

III. 0,5664 Grm. Substanz lieferten 0,2450 Grm. Quercetin = 43,25 pC.

Aus Cappern :

IV. 0,6302 Grm. Substanz gaben 0,2712 Grm. Quercetin = 43,03 pC.

Diese Spaltungsversuche, welche mit grofser Sorgfalt angestellt wurden, lieferten also Zahlen, die mit der berechneten Quantität, so gut wie es unter diesen Umständen möglich ist, übereinstimmen.

Das Rutin hat sowohl mit dem Quercitrin als mit dem Robinin in vielen seiner Eigenschaften eine so grofse Aehnlichkeit, dafs eine Verwechselung leicht eintreten kann. Die Lösungen des Quercitrins und Rutins z. B. zeigen gegen Reagentien beinahe vollkommen gleiches Verhalten, während dagegen die meisten physikalischen Eigenschaften dieser beiden Körper so verschieden sind, dafs dadurch mit Sicherheit eine Unterscheidung möglich ist; diefs gilt namentlich von der Krystallform, dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit in Wasser. Im Vergleich zum Robinin findet dagegen ein umgekehrtes Verhältnifs statt. Hier zeigt die Krystallform, der Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Wasser kaum eine Differenz, während das Verhalten gegen neutrales essigsaures Bleioxyd und eine alkalische Kupferoxydlösung dennoch leicht eine Unterscheidung zuläfst. Rutin wird durch ersteres Reagens gefällt und durch letzteres nicht reducirt, beim Robinin findet das Gegentheil statt.

Die Formeln des von uns untersuchten Robinins, Quercitrins und Rutins stehen zu einander in einem sehr einfachen Verhältnifs und zeigen namentlich, dafs der hauptsächliche

und wesentliche Unterschied nur in den verschiedenen Kohlenhydraten liegt, die mit dem Quercetin verbunden sind :

Quercitrin	$C_{26}H_{10}O_{12}$	+	$C_{12}H_8O_8$	+	6 aq.
Rutin	$C_{26}H_{10}O_{12}$	+	$2(C_{12}H_9O_9)$	+	5 aq.
Robinin	$C_{26}H_{10}O_{12}$	+	$2(C_{12}H_{10}O_{10})$	+	11 aq.

Beiträge zur Kenntnifs des Coniins;

von *Theodor Wertheim**).

I.

Das Coniin, welches zu den hier mitzutheilenden Versuchen verwendet wurde, ist in meinem eigenen Laboratorium aus frischem Samen von *Conium maculatum* nach dem Seite 328, Band C dieser Annalen beschriebenen Verfahren dargestellt worden.

Nach mehrmaliger Rectification im Wasserstoffstrome bei 140° C. erhielt ich es entweder vollkommen farblos, oder doch nur äufserst schwach gelblich gefärbt, und konnte es in gut verkorkten und versiegelten Glasgefäfsen monatelang im zerstreuten Tageslichte aufbewahren, ohne die mindeste Veränderung wahrzunehmen. Auch liefs sich die vollkommen farblose Substanz, selbst bei ungehindertem Zutritt der atmosphärischen Luft, bis zum Kochen erhitzen und bei dieser Temperatur aus dem Oelbade völlig unverändert überdestilliren.

Die Bestimmung des Siedepunktes ergab 163,5° C. bei 739 MM. Barometerstand. Ueber Chlorcalcium hingestellt nimmt das reine Coniin keine Spur davon auf, und man braucht

*) Aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien vom Verfasser mitgetheilt.

es daher, um es vollkommen wasserfrei zu erhalten, nur hinreichend lange über geschmolzenem Chlorcalcium stehen zu lassen.

Leitet man durch so dargestelltes, vollkommen reines und wasserfreies Coniin einen Strom von sorgfältig getrockneter salpetriger Säure, so findet unter bedeutender Wärmeentwickelung eine sehr lebhafte Absorption derselben statt. Umgiebt man hierbei das Absorptionsgefäfs mit kaltem Wasser und setzt das Einleiten des salpetrigsauren Gases so lange fort, als noch Absorption stattfindet, so treten allmälig folgende Veränderungen ein : Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, dann rothgelb, dann olivengrün und endlich smaragdgrün; sie hat, nachdem die Absorption beendigt ist, eine schwach syrupartige Consistenz angenommen; ihr Volum ist nahezu auf das Doppelte des ursprünglichen Betrages gestiegen.

Ein nicht unbeträchtlicher Antheil des so absorbirten Gases ist aber offenbar in der Flüssigkeit loser gebunden, als der Rest enthalten; denn läfst man durch dieselbe zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und schliefslich bei 30 bis 40° C. einen lebhaften Strom von trockenem Kohlensäuregas hindurchgehen, so ist das austretende Gas längere Zeit hindurch deutlich gelb gefärbt, und es dauert bei gröfseren Mengen von Substanz mehrere Stunden, bevor die Kohlensäure alle bei der erwähnten Temperatur verdrängbare salpetrige Säure mitgenommen hat. Der nach dieser Procedur zurückbleibende Antheil an salpetriger Säure beträgt indessen weit mehr, als der durch die Kohlensäure verdrängte; denn obschon die dunkelsmaragdgrüne Färbe der Flüssigkeit sehr bald verschwindet, und allmälig durch die früher beobachteten Nuançen zurückschreitend einer dunkelweingelben Färbung Platz macht, so vermindert sich doch hierbei weder das Gewicht, noch das Volum der Flüssigkeit in sehr beträchtlichem Grade.

Es schien mir nicht unwichtig zu ermitteln, wie viel salpetrige Säure eine bestimmte Gewichtsmenge Coniin bei diesem Verfahren in inniger gebundenem Zustande zurückzuhalten vermöge. Zu diesem Behufe wurden 31,1300 Grm. vollkommen reines und wasserfreies Coniin in ein geräumiges Kölbchen eingetragen, das mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen war; die eine Bohrung war zur Aufnahme der Gasentwicklungsröhre bestimmt, in die andere wurde eine beiläufig sechs Fufs lange senkrechte Glasröhre eingepafst. Die salpetrige Säure wurde aus einer Mischung von grob zerkleinerter arseniger Säure und etwas untersalpetersäurehaltiger Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt und durch drei Uförmige Röhren geleitet, deren Inhalt mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Bimssteinstückchen bildeten. Die angeführte Menge Coniin hinterliefs nach dem Einleiten der salpetrigen Säure und Kohlensäure 49,454 Grm. der gesättigten Flüssigkeit. Die Gewichtszunahme, welche hierbei stattfand, beträgt aber so genau, wie diefs bei einem solchen Versuche nur irgend erwartet werden kann, 1 Molecul $N_2\Theta_3$ auf 1 Molecul Coniin; denn die nach diesem Absorptionsverhältnisse berechnete Gewichtszunahme entspricht genau 50 Grm. gesättigter Flüssigkeit.

Ich behalte mir vor, auf das Resultat dieses Versuches an einer späteren Stelle näher einzugehen und gehe für jetzt zu der Darlegung anderer Versuche über, denen ich die mit $N_2\Theta_3$ gesättigte Flüssigkeit unterwarf. Bringt man diese Flüssigkeit mit Wasser zusammen, so scheidet sich sofort ein nicht viel kleineres Volum eines hellgelb gefärbten ölartigen Körpers auf der Oberfläche des Wassers aus. Letzteres zeigt eine stark saure Reaction, die von freier Salpetersäure herrührt. Schüttelt man nun den aufschwimmenden ölartigen Körper nach einander mit erneuerten Portionen Wasser, verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron, sehr verdünnter

Salzsäure und endlich neuerdings zu wiederholten Malen mit Wasser und läfst sodann das vom Wasser abgehobene Oel hinreichend lange über geschmolzenem Chlorcalcium stehen, so zeigt das gewonnene Product folgende Eigenschaften : Es ist in Wasser fast vollkommen unlöslich, leicht löslich in Weingeist und Aether und völlig indifferent gegen Pflanzenfarben; es besitzt eine hell weingelbe Farbe, einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack; bei + 12° C. ist es nur wenig leichter als Wasser; in concentrirter Schwefelsäure, sowie in concentrirter Salzsäure löst es sich unverändert auf und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt; ja es kann selbst mit concentrirter Schwefelsäure bis 100° C. erwärmt werden, ohne eine merkliche Zersetzung zu erfahren. In Ammoniakflüssigkeit sowie in Lösungen der fixen Alkalien ist es unlöslich und kann mit den Hydraten derselben bis 130° C. erwärmt werden, ohne sich wesentlich zu verändern; nur färbt es sich bei dieser Temperatur bedeutend dunkler, allein diese dunklere Färbung tritt beim Erwärmen auf 140 bis 160° C. auch ohne die Anwesenheit von Alkalihydraten ein und der ölartige Körper läfst sich innerhalb dieser Temperaturgrenzen mindestens theilweise mit seiner ursprünglichen Farbe unverändert überdestilliren. Ueber 200° C. erhitzt zersetzt er sich unter lebhaftem Aufschäumen, wobei die Dämpfe eine stark alkalische Reaction und einen penetranten Geruch nach Coniin wahrnehmen lassen.

Dieser indifferente ölartige Körper wirkt überaus giftig, und es konnte, was die tödtliche Dosis anbelangt, an einer Anzahl von sechs Kohlmeisen, die dieser vergleichenden Prüfung geopfert wurden, kein Unterschied zwischen dem Coniin und diesem Körper bemerkt werden; dagegen war aber constant ein sehr bedeutender Unterschied in der Geschwindigkeit wahrzunehmen, mit welcher die beiden mit

einander verglichenen Substanzen zu ihrer tödtlichen Einwirkung auf den Organismus gelangten; denn während z. B. 1 Mllgrm. Coniin den Tod eines dieser Thierchen binnen 9 Minuten bewirkte, erholte sich eine andere Meise derselben Brut nach Beibringung der gleichen Gabe des indifferenten Körpers dem Anscheine nach sehr rasch und ging bereits nach 22 Minuten wieder ans Fressen; allein nach Verlauf von 6 Stunden traten neuerdings sehr lebhafte Intoxicationserscheinungen auf und der Vogel starb etwa 2 Stunden nach dem Eintritte derselben unter heftigen Convulsionen.

Die Elementaranalyse wurde mit Substanz von drei verschiedenen Bereitungen ausgeführt. Bei der Bereitung Nr. 1 war das nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigte Product noch bei 140° C. im Wasserstoffstrome rectificirt und dann neuerdings mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen worden.

Nr. 1. 0,2450 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5555 Kohlensäure und 0,2800 Wasser.

Nr. 2. 0,2385 Grm. Substanz gaben mittelst Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt 0,5270 Kohlensäure und 0,2187 Wasser.

Nr. 3. 0,1470 Grm. Substanz gaben auf dieselbe Weise verbrannt 0,3312 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

Nr. 4. Die Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp ergab um mehrere Procente wechselnde und wie sich später herausstellte beiläufig der Hälfte des wirklichen Stickstoffgehaltes entsprechende Resultate. Ich brachte defshalb zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes die Gottlieb'sche Methode in Anwendung und erhielt mittelst derselben, indem ich sie mit Substanz von der dritten Bereitung ausführte, folgende Resultate : In 113,33 Volumtheilen des erhaltenen Gasgemenges waren 100,65 Volumtheile Kohlensäure und 12,68 Volumtheile Stickstoff enthalten, was dem Gewichtsverhältnisse von 96 Gewichtstheilen Kohlenstoff zu 28,15 Gewichtstheilen Stickstoff entspricht und mithin 2 Aequivalente N auf 8 Aeq. C ergiebt.

Aus obigen Daten geht die nachstehende procentische Zusammensetzung der untersuchten Substanz hervor.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	61,84	61,55	61,45	61,54
H	10,43	10,41	10,54	10,26
N	—	—	18,01	17,95
O	—	—	10,00	10,25
			100,00	100,00.

Diese Ziffern ergeben aber, wie aus der beigefügten gut übereinstimmenden Berechnung zu ersehen ist, als den einfachsten annehmbaren Ausdruck der Zusammensetzung des untersuchten Körpers die Formel : $\mathrm{C_8H_{16}N_2O}$; denn diese Substanz ist, wie die Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit und der Sodalösung zeigte, von welcher das ursprüngliche Product abgehoben worden war, der einzige Körper, welcher (eine beträchtliche Menge von freier Salpetersäure abgerechnet) durch die beschriebene Reaction der salpetrigen Säure auf das Coniin gebildet wird.

Vergleicht man nun die oben aufgestellte Formel mit der des Coniins, d. i. $\mathrm{C_8H_{15}N}$, so sieht man, dafs sich die nitrirte Substanz von diesem durch den Mehrgehalt von : N + H + O unterscheidet, und es erscheint Angesichts des Mehrgehaltes von 1 Aeq. Wasserstoff geradezu unmöglich, dafs sich der neue Körper bereits bei der Einwirkung des trockenen salpetrigsauren Gases auf das wasserfreie Coniin gebildet haben könne.

Ich glaube vielmehr, gestützt auf die erwähnten Thatsachen, annehmen zu müssen, dafs das Coniin beim Durchleiten von trockenem salpetrigsaurem Gas sich zunächst mit diesem zu dem Complex : $\mathrm{C_8H_{15}N \, . \, N_2O_3}$ verbinde, aus welchem erst beim Hinzufügen von Wasser der untersuchte ölartige Körper nach folgender Gleichung hervorgeht :

$$\mathrm{C_8H_{15}N \, . \, N_2O_3 + H_2O = C_8H_{16}N_2O + NO_2H.}$$

Fafst man die Formel $\mathrm{C_8H_{16}N_2O}$ schärfer ins Auge, so fällt alsbald ihre Analogie mit der Formel des Conydrins :

$C_8H_{17}NO$ auf. Vergegenwärtigt man sich nämlich die merkwürdigen Fälle von Substitution des Wasserstoffs durch Stickstoff, die im Laufe der letzten Jahre von P. Griefs entdeckt worden sind, so ergiebt sich sofort die Möglichkeit, dafs der neue Körper als Conydrin betrachtet werden könnte, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. N ersetzt ist :

$$C_8H_{16}N_2O = C_8\left.\begin{matrix}H_{16}\\N\end{matrix}\right\}NO.$$

Obgleich nun die bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchung zum Theile in directem Widerspruche mit dieser Auffassung stehen, so will ich mir doch bis auf Weiteres der Kürze halber erlauben, den neuen Körper im Sinne dieser Ansicht *Azoconydrin* zu nennen.

Specielle Untersuchung des Azoconydrins.

Das Azoconydrin löst sich in wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen auf. Leitet man durch die ätherische Lösung desselben einen Strom von trockenem Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung, so gesteht die Flüssigkeit entweder sogleich, oder nachdem ein Theil des Lösungsmittels verdampft ist, zu einem Magma haarfeiner Krystallnadeln von blendend weifser Farbe. Da eine Lösung von salzsaurem Coniin in absolutem Weingeist beim Zusatze eines Ueberschusses von wasserfreiem Aether ganz dieselbe Erscheinung darbietet, und da ferner die erhaltenen Krystalle beim Zusatz von Kalilösung den intensivsten Geruch nach Coniin verbreiteten, so mufste man wohl annehmen, dafs durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf die ätherische Lösung des Azoconydrins Coniin regenerirt werde.

Allein die Elementaranalyse der erhaltenen Krystalle gab von der Zusammensetzung des salzsauren Coniins beträchtlich abweichende Zahlen; denn 0,2752 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6263 Kohlensäure

und 0,2832 Wasser, was 62,07 pC. C und 11,34 pC. H entspricht, während das salzsaure Coniin 59,44 pC. C und 9,91 pC. H enthält.

Eine bei weitem nicht so beträchtliche Abweichung bieten dagegen diese Zahlen von der Zusammensetzung des salzsauren Aethylconiins dar; denn dieser Verbindung entsprechen 63,55 pC. C und 10,55 pC. H. Ich folgerte hieraus, dafs bei dem hier eingeschlagenen Verfahren, durch die gleichzeitige Bildung von Aethylchlorür, die Aethylisirung des regenerirten Coniins veranlafst werde, und beschlofs defshalb, trockenes Salzsäuregas auf Azoconydrin in Substanz einwirken zu lassen.

Zu diesem Zwecke wurden 1,6428 Grm. Azoconydrin in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschlossen und dieses in eine Glasröhre von etwa 220 CC. Rauminhalt gebracht. Die Glasröhre wurde hierauf an beiden Enden eng ausgezogen und trockenes Salzsäuregas so lange durchgeleitet, bis jede Spur von atmosphärischer Luft verdrängt war. Alsdann wurden die ausgezogenen Enden mittelst des Löthrohres abgeschmolzen und durch Schütteln der Röhre das Glaskügelchen zertrümmert. Die Stelle der Glasröhre, auf welcher sich das ausgeflossene Azoconydrin ausgebreitet hatte, erwärmte sich sogleich in merklichem Grade; die Flüssigkeit färbte sich etwas tiefer gelb, während sich kleine Gasbläschen aus derselben entwickelten. Beim Hindurchsehen in der Längenaxe des Glasrohres war ein schwach gelblicher Stich des eingeschlossenen Gasgemenges bemerkbar. Nachdem die Einwirkung längere Zeit gedauert hatte und schliefslich durch Eintauchen der Röhre in kochendes Wasser befördert worden war, war die Flüssigkeit fast gänzlich verschwunden und statt derselben ein hellgelb gefärbter Krystallbrei entstanden. Beim Oeffnen der Röhre unter Quecksilber drang dasselbe sogleich ein und erfüllte einen Theil des Raumes, zum Beweise, dafs das absorbirte Chlorwasserstoffgas von dem durch die

Zersetzung des Azoconydrins entwickelten Gase seinem Rauminhalte nach nur theilweise ersetzt worden war. Das eingedrungene Quecksilber wurde sogleich an der Oberfläche blind und adhärirte stark an den Wänden der Röhre. Die letzte Erscheinung war offenbar auf Rechnung der kleinen Beimengung von salpetriger Säure oder durch die Einwirkung derselben auf das Salzsäuregas gebildetem Chlor zu setzen, welche sich bereits durch den schwach gelblichen Stich des Gasgemenges verrathen hatte.

Der Rückstand in der Röhre liefs, nachdem das überschüssige Salzsäuregas durch Kalilösung beseitigt war, neben dem aromatischen Geruche von unverändertem Azoconydrin den stärksten Coniingeruch wahrnehmen. — Was nun das Gasgemenge betrifft, welches durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffsäuregases auf das Azoconydrin entstanden war, so mufste, wie schon erwähnt, aus der gelblichen Färbung desselben nothwendiger Weise auf die vorausgegangene Bildung einer kleinen Menge salpetriger Säure geschlossen werden; dafs aber diese Beimengung nur sehr unbedeutend und unwesentlich war, ging sowohl aus der höchst geringen Färbung des Gasgemenges, wie auch aus dem Umstande hervor, dafs ich trotz der darauf verwendeten Mühe nicht im Stande war, von der Oberfläche des Quecksilbers und den Wandungen der Röhre eine nachweisbare Menge von Calomel zu sammeln. Von jenem Antheile des Gasgemenges, welches nach Absorption des Chlorwasserstoffs mittelst eingeführter Kalikugeln übrig blieb, wurde eine entsprechende Menge in einen graduirten Cylinder übertragen und nach den entsprechenden Vorversuchen concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzugebracht und mit dem Gase in Berührung gelassen, so lange Volumverminderung zu bemerken war.

24,19 Volumtheile des Gasgemenges hinterliefsen hierbei 8,14 Volumtheile eines Gases, welches sich durch sein ganzes Verhalten als reiner Stickstoff characterisirte. Das durch die Zersetzung des Azoconydrins mittelst Chlorwasserstoff gebildete Gasgemenge besteht mithin aus 2 Volumtheilen NΘ und 1 Volum N.

Das gefundene Volumverhältnifs entspricht, wie man sieht, mit vollständiger Genauigkeit diesem einfachen Zahlenverhältnisse. Ohne Zweifel konnte aber bei dem vorliegenden Versuche nur ein annäherndes Resultat erwartet werden, und man mufs wohl die so überraschende Uebereinstimmung mit der Theorie auf Rechnung des Zufalles setzen. Der in der Röhre zurückgebliebene Krystallbrei war bei diesem Versuche durch das Eindringen des Quecksilbers und noch mehr durch die Einführung von zwei Kalikugeln für die weitere Untersuchung unbrauchbar geworden; der Versuch wurde daher mit beiläufig der doppelten Menge Azoconydrin ganz in derselben Weise wiederholt und dieses Mal der Krystallbrei sogleich nach Eröffnung der Röhre in absolutem Weingeist gelöst, und nach einmaligem Umkrystallisiren und Waschen mit Aether der Elementaranalyse unterzogen.

0,1960 Grm. Substanz gaben hierbei mittelst Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,4279 Kohlensäure und 0,1820 Wasser.

Diese Zahlen ergeben nachstehende procentische Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
C	59,54	59,44
H	10,32	9,91
N	—	8,67
Cl	—	21,98
		100,00.

Die neben angesetzte Berechnung entspricht aber der Zusammensetzung des salzsauren Coniins. — Versucht man, die

Ergebnisse des eben dargelegten Zersetzungsprocesses durch ein Schema zu veranschaulichen, so erkennt man sogleich die Unmöglichkeit, die stattfindenden Zersetzungserscheinungen in ungezwungener Weise zu deuten, so lange man die oben für das Azoconydrin aufgestellte Formel $Є_8H_{16}N_2Θ$ festhält. Verdoppelt man aber diesen Ausdruck und setzt die Formel des Azoconydrins = $Є_{16}H_{32}N_4Θ_2$, so ergiebt sich für die Zersetzung des Azoconydrins durch das Chlorwasserstoffgas nachstehendes Schema :

$$Є_{16}H_{32}N_4Θ_2 + 2\,ClH = 2(Є_8H_{15}N\,.\,ClH) + N + NΘ + H_2Θ.$$

Da jedoch auch dieses Schema die unzulässige Voraussetzung involvirt, dafs bei dieser Zersetzung aus dem Complex des Azoconydrins ein einfaches Stickstoffatom austritt, so unternahm ich kürzlich den Versuch, die Formel des Azoconydrins durch die Bestimmung der Dampfdichte festzustellen. — Ich führte diese Bestimmung nach dem Hofmann'schen Verfahren unter Einhaltung der weiter unten, Seite 173 ff., genau beschriebenen Modalitäten aus; nur liefs ich in die Substanzröhre vor der Erwärmung Wasserstoffgas in grofsem Ueberschusse eintreten; es geschah diefs, weil sich das Azoconydrin nicht ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzen läfst, mit Rücksicht auf die von Playfair und Wanklyn constatirte Thatsache, dafs sich Dämpfe, wenn ihnen eine hinreichende Quantität irgend eines permanenten Gases beigemischt wird, auch bei niedrigen Temperaturen wie wahre Gase verhalten. — Der Versuch wurde, da mir leider kein ganz reines Product zur Verfügung stand, mit Azoconydrin ausgeführt, welches bei der Verbrennung folgende Resultate gegeben hatte :

0,2780 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6148 Kohlensäure und 0,2499 Wasser;

diese Zahlen entsprechen aber 60,31 pC. Kohlenstoff und 9,99 pC. Wasserstoff, während die Zusammensetzung des

reinen Azoconydrins 61,54 pC. C und 10,26 pC. H verlangt.

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab nachstehende Werthe :

1) Substanzmenge . . . . 0,0535.
2) Beobachtete Capillardepression . . . . . = 6,24 MM.
3) Wägungen vor der Erwärmung :
   a) Substanzröhre mit Quecksilber 525,7725
      „ leer 45,5207

   Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers . . . . 480,2518.

   b) Gewichtsthermometer mit Quecksilber . . 528,3960
      „ leer 45,4315

   Gewicht des im Gewichtsthermometer enthaltenen Quecksilbers . . . . 482,9655.

4) Bestimmung der Niveauständе nach Einfüllung des Wasserstoffgases :

   Inneres Niveau 174,56
   Aeuſseres Niveau 167,54

   Differenz = 7,02 MM.

   Barometerstand 735,3 MM.; Temperatur = 15,50° C.

5) Substanzröhre mit Quecksilber und Wasserstoffgas bei 15,50° C. 373,0185
      „ leer 45,5207

   Gewicht des in der Substanzröhre nach Einbringung des Wasserstoffs enthaltenen Quecksilbers . . . . 328,4978.

6) Temperatur des Oelbades = 174,5° C. = 172,4° Luftthermometer.
   Barometerstand im letzten Momente der Erwärmung = 736,3 MM.

7) Wägungen nach der Erwärmung :
   a) Substanzröhre mit Quecksilber 255,5310
      „ leer 45,5207

   Gewicht des in der Substanzröhre gebliebenen Quecksilbers . . . . 210,0103.

   b) Gewichtsthermometer mit Quecksilber . . 517,1761
      „ leer 45,4315

   Gewicht des im Gewichtsthermometer gebliebenen Quecksilbers . . . . 471,7446.

8) **Bestimmung der Niveauständé im letzten Momente der Erwärmung:**

Aeufseres Niveau		88,35
Inneres Niveau		49,77
Differenz	=	38,58 MM.

Aus diesen Daten resultirt, wenn man den Rauminhalt des Quecksilbers bei 172,4⁰ Luftthermometer = 1,03567 und die Tension des Quecksilberdampfes bei derselben Temperatur = 8,79 MM. setzt, das Volum des Azoconydrindampfes bei 172,4⁰ und 772,44 MM. Druck = 2,9816 CC., was 1,858 CC. bei Normaldruck und -Temperatur entspricht und folglich die Dampfdichte des Azoconydrins = 22,25 ergiebt. — Nimmt man aber im Aequivalent dieser Substanz 4 Volume an, so führt das obige Resultat für dieselbe zu der Formel $C_{32}H_{64}N_8O_4$; denn die hiernach berechnete Dampfdichte ist = 21,50.

Das Zersetzungsschema, welches weiter oben aufgestellt wurde, mufs demgemäfs abermals verdoppelt werden und erhält dann nachstehende Gestalt:

$$C_{32}H_{64}N_8O_4 + 4\,HCl = 4(C_8H_{15}N, HCl) + 2\,N + 2\,NO + 2\,H_2O.$$

Was nun die Abänderungen der ganzen Operation betrifft, welche dadurch bedingt sind, dafs man die bereits zugeschmolzene Substanzröhre zum Zwecke der Einbringung des Wasserstoffgases neuerdings öffnen und dann abermals zuschmelzen mufs, so hoffe ich bei Wiederholung des Versuches mit Substanz von völlig sichergestellter Reinheit noch einige nicht unerhebliche Verbesserungen der bei diesem Versuche in Anwendung gebrachten Manipulation anbringen zu können, und behalte mir defshalb vor, dieselben erst dann ausführlich zu besprechen.

Dafs sich übrigens bei dem ausgeführten Versuche in der That die ganze Quantität des in der Substanzröhre enthaltenen Azoconydrins in Dampf verwandelt hatte, konnte an dem vollständigen Verschwinden der dunkelrothgelben Tröpfchen, die während der früheren Stadien der Erwärmung auf dem

Quecksilbermeniscus und an den Wandungen der Glasröhre sichtbar waren, mit Sicherheit erkannt werden. Wendet man nämlich zum Füllen des Oelbades möglichst durchsichtiges Oel an, und gebraucht man ferner den Kunstgriff, auf den Boden des Glaskolbens vor Beginn der Erwärmung etwas Quecksilber auszugiefsen, so nimmt man bei etwas greller Beleuchtung des Locales über der glänzenden Quecksilberfläche den Inhalt des Glaskolbens mit voller Deutlichkeit wahr, und kann alle Vorgänge während der ganzen Dauer des Versuches genau beobachten.

Selbstverständlich mufs zugleich mit der zuerst aufgestellten Formel auch der Gedanke an jene einfache Beziehung des Azoconydrins zum Conydrin aufgegeben werden, welche dieser Name eigentlich ausdrückt, und wenn ich denselben dessenungeachtet für jetzt noch beibehalte, so geschieht es blofs defshalb, weil mich meine bisherigen Erfahrungen nicht in den Stand setzten, mir irgend eine andere plausible Ansicht über die Zusammensetzungsweise dieses Körpers zu bilden.

Führte die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf das Azoconydrin zur Regeneration des Coniins, so hatte ein anderer Versuch, an dessen Beschreibung ich jetzt gehen will, ein weitergehendes Resultat, das gleichfalls von geringer Erheblichkeit für das Verständnifs des Azoconydrins, aber von desto gröfserem Belange für die Aufklärung der Natur des Coniins ist.

Behandelt man nämlich gröfsere Mengen von Azoconydrin mit einem Ueberschusse von wasserfreier Phosphorsäure, so tritt bei 80 bis 90° C. eine mächtige Reaction ein. — Gleichzeitig mit einer äufserst lebhaften Gasentwickelung, die binnen wenigen Secunden beendet ist, bemerkt man hierbei die Bildung einer gelblich gefärbten ölartigen Flüssigkeit, deren

Dämpfe einen höchst penetranten und widerwärtigen Geruch von eigenthümlichem Character verbreiten.

Um bei diesem Versuche gleichzeitig den stürmischen Gang der Zersetzung zu mäfsigen und das auftretende Gas nebst dem ölartigen Zersetzungsproducte sammeln und untersuchen zu können, wurde die Operation in folgender Weise ausgeführt :

6,1 Grm. Azoconydrin wurden mit 24 Grm. Glaspulver und 12 Grm. wasserfreier Phosphorsäure in eine tubulirte Retorte gebracht, an die eine kleine Vorlage luftdicht angepafst war. Die Vorlage ihrerseits war mit einem Gasentwickelungsrohr von mehr als 760 MM. Höhe und einem kurzen an einer Stelle eng eingeschnürten Röhrchen verbunden, das mit einer kräftig wirkenden Luftpumpe communicirte. Durch den Tubulus der Retorte wurde nun mittelst einer gleichfalls eingeschnürten Glasröhre in den ganzen Apparat ein Strom von vollkommen trockener Kohlensäure eingeleitet, während die oben erwähnte Gasentwickelungsröhre in Quecksilber eingetaucht war; nachdem die atmosphärische Luft gänzlich durch Kohlensäure verdrängt war, wurde sodann die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt, und der möglichst luftleer gemachte Apparat an den Einschnürungsstellen der beiden oben erwähnten Röhrchen zugeschmolzen. Hierauf wurde ein geräumiger Recipient über der Mündung der Gasentwickelungsröhre auf der Brücke der pneumatischen Wanne aufgestellt und die Retorte vorsichtig im Oelbade erwärmt.

Die Reaction trat ein als die Temperatur des Oelbades 90^0 C. erreicht hatte; es entwickelten sich in einem Zeitraume von höchstens 20 Secunden ungefähr 300 CC. Gas und in die mittelst Eis abgekühlte Vorlage destillirten fast eben so rasch etwa $1^1/_2$ Grm. von dem erwähnten ölartigen Körper über. Die Gasentwickelung war nach dem angegebenen Zeitraume so vollständig beendigt, dafs das Quecksilber

6 bis 8 Zoll hoch in der Gasentwickelungsröhre zurückstieg. Dagegen vermehrte sich die Menge des ölartigen Destillates, während die Temperatur des Oelbades bis auf 140° C. erhöht wurde, noch fast auf das Doppelte des ursprünglichen Betrages. Allein der sorgfältigen Abkühlung ungeachtet hatten sich bei diesem Versuche die Dämpfe des ölartigen Körpers nicht vollständig in der kleinen Vorlage verdichtet, sondern ein allerdings nicht sehr erheblicher Theil war von dem Gasstrome in den Recipienten mit übergerissen und erst dort condensirt worden. Ich modificirte defshalb den Versuch bei den späteren Ausführungen in der Weise, dafs ich dem Azoconydrin anstatt der vierfachen die achtfache Gewichtsmenge Glaspulver und statt der doppelten die dreifache Gewichtsmenge wasserfreier Phosphorsäure beimischte, und statt einer einzigen Vorlage ein System von drei Vorlagen zwischen die Retorte und den Gasrecipienten einschaltete. Auf diese Weise unterwarf ich nach und nach 39 Grm. Azoconydrin in Parthieen von 7, 12 und 20 Grm. der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure. In der ersten und zu einem kleinen Theile in der zweiten Vorlage sammelte sich jedesmal eine nicht unbeträchtliche Menge des ölartigen Destillates; die Gesammtausbeute aller drei Destillationen belief sich auf nahezu 12 Grm. Das rohe Destillat wurde nun zweimal, das erstemal in continuo, das zweitemal in zwei Fractionen und mit eingesenktem Thermometer, jedesmal aber im Kohlesäurestrom rectificirt. Der Stand des Thermometers variirte während des ganzen Verlaufes der Destillation von 125 bis 129° C.; die erste Fraction, die die Hauptmasse bildete, wurde bei 125 bis 127° C., die zweite bei 127 bis 129° C. aufgefangen. Die Gesammtmenge des rectificirten Productes betrug 10 Grm.

Der so gereinigte ölartige Körper zeigte folgende Eigenschaften : Er stellt eine vollkommen farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen dar, die sich

auch bei Zutritt der atmosphärischen Luft dem Anscheine nach unverändert überdestilliren läfst. Der Siedepunkt der vollkommen reinen Substanz wurde bei 738 MM. Barometerstand = 126° C. gefunden; das specifische Gewicht ergab sich bei 15° C. = 0,76076.

Er ist vollkommen indifferent gegen Pflanzenfarben, in Wasser gänzlich unlöslich, in Weingeist und Aether löslich; sein Geruch ist äufserst penetrant und lange haftend und erinnert zugleich an Cyanamyl und Leuchtgas.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate :

0,1709 Grm. der ersten Fraction des oben ewähnten rectificirten Productes gaben, mittelst Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, 0,5480 Kohlensäure und 0,1983 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
C	87,45	87,27
H	12,89	12,73
	100,34	100,00.

Die nebenangesetzte Berechnung giebt aber als den einfachsten plausiblen Ausdruck der Zusammensetzung des untersuchten Körpers die Formel : C_8H_{14}.

Um diese Formel durch die Bestimmung der Dampfdichte zu controliren, schlug ich, da mir nur äufserst wenig Material zur Ausführung dieses Versuches zu Gebote stand, das von Hofmann zur Bestimmung der Dampfdichte des Triäthylphosphins in Anwendung gebrachte Verfahren ein, und führte dasselbe im Sinne der Andeutungen, die Hofmann über die Durchführung dieser Methode (Seite 10 des I. Supplementbandes dieser Annalen) veröffentlichte, mit der einzigen, bezüglich der Ausführungsmodalitäten erheblicheren Abweichung aus, dafs ich nicht die durch die Dampfbildung verdrängte, sondern die in der Röhre zurückgebliebene Quecksilbermenge der Wägung unterzog. Auch erwärmte ich gleichzeitig mit der die Substanz enthaltenden Röhre eine

zweite, in gleichen Dimensionen aus derselben Glassorte angefertigte, die nichts als Quecksilber enthielt. Auf diese Weise war ich jeder vorläufigen Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten der angewendeten Glassorte völlig überhoben, und erfuhr unmittelbar durch das Zurückwägen beider Röhren nach erfolgter Erwärmung, wie viel von dem aus der Substanzröhre ausgeflossenen Quecksilber auf Rechnung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers, und wieviel auf Rechnung der stattgehabten Dampfbildung zu setzen sei.

Die beiden Röhren, von denen ich die zur Aufnahme der Substanz bestimmte als Substanzröhre, die andere ihrer analogen Function halber als Gewichtsthermometer bezeichnen will, wurden aus verschiedenen Stücken einer und derselben längeren Glasröhre angefertigt und die Substanzröhre in Millimeter abgetheilt. Beim Gewichtsthermometer, sowie bei der Substanzröhre wurde das eine der beiden Endstücken möglichst massiv ausgezogen, und dann so gekrümmt, dafs es als Aufhängungshaken dienen konnte. Das andere Ende der Substanzröhre wurde, nachdem eine abgewogene Menge der Substanz, in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschlossen, hineingebracht worden war, gleichfalls vor der Glasbläserlampe zu einem capillarischen Rohr von solcher Länge ausgezogen, dafs es parallel zum Körper der Substanzröhre umgebogen bis zur halben Höhe derselben reichte.

Das andere Ende des Gewichtsthermometers wurde kürzer und stärker im Glase, aber gegen die Spitze zu noch feiner ausgezogen und in ähnlicher Weise umgebogen. Beide Röhren wurden hierauf leer gewogen. Das Füllen derselben mit Quecksilber wurde in folgender Weise bewerkstelligt:

Die Röhren wurden senkrecht eingestellt und das parallel ausgezogene Ende derselben mittelst einer Caoutchoucröhre mit einer langen Trichterröhre verbunden. Durch diese Trichterröhre wurde sodann frisch ausgekochtes Quecksilber,

das in einem hermetisch geschlossenen Gefäfse erkaltet war, so lange eingegossen, bis es ohne ein Luftbläschen zu hinterlassen die ganze Röhre ausgefüllt hatte und bei der haarfeinen Spitze des hakenförmigen Endes ausflofs. Nun wurde der Hahn der Trichterröhre abgesperrt, worauf das Ausfliefsen des Quecksilbers aufhörte, sobald sich das Quecksilber in dem Trichterrohr mit jenem in der Glasröhre ins Niveau gestellt hatte. Indem man jetzt der Glasröhre mit gröfster Vorsicht eine äufserst geringe Neigung gegen die senkrecht stehende Trichterröhre gab, wurde durch ein fast unmerkliches Zurückweichen des Quecksilbers in der fein ausgezogenen Spitze des Häkchens, so viel freier Raum gewonnen, dafs man dieselbe vor dem Löthrohre rasch zuschmelzen konnte.

Um nun die mit Quecksilber gefüllten Apparate der Wägung zu unterziehen, wurde folgendes Verfahren beobachtet: Beide Röhren wurden unmittelbar nach dem Anfüllen und Abschmelzen der Spitzen mit den offenen Endstücken in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder getaucht, in welchen gleichzeitig ein Normalthermometer eingesenkt wurde, während ein zweites Instrument neben dem Gefäfse in der Luft aufgehängt war. Sobald beide Thermometer die völlig gleiche Temperatur zeigten, wurden die beiden Röhren an den Klemmen, in welchen sie aufgestellt waren, vorsichtig aus dem Cylinder herausgezogen und in das etwas kältere Wagzimmer transportirt; dort wurden die etwa aufsen adhärirenden Quecksilberkügelchen mit Hülfe eines weichen, an einem langen Stiele befestigten Pinsels abgestreift und hierauf unmittelbar die Wägung ausgeführt.

Indem man nun, nach geschehener Wägung der mit Quecksilber gefüllten Röhren, die Gewichtsmengen des in denselben enthaltenen Quecksilbers der Differenz ihrer Gewichte vor und nach dem Anfüllen mit Quecksilber gleichsetzt, begeht man durch Vernachlässigung des Gewichtes der

atmosphärischen Luft, die bei der ersten Wägung in den Röhren enthalten war, einen Fehler, der je nach dem Rauminhalte der Röhren 2 bis 9 Centigrm. betragen kann. Da aber dieser Fehler Gewichtsmengen von 200 bis 1000 Grm. Quecksilber betrifft, und somit erst auf die fünfte Stelle fünf- bis sechszifferiger Verhältnifszahlen fällt, so kann er ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Nun wurde die Substanzröhre mittelst des zugeschmolzenen Glashakens, das Gewichtsthermometer hingegen mittelst der Krümmung des offenen capillarischen Endstückes in den Oehren zweier gleichlanger Eisendrähte an einem Spundkorke aufgehängt, welcher den Verschlufs eines geräumigen Glaskolbens bildete. Durch eine im Mittelpunkte des Korkes angebrachte Bohrung wurde ferner ein Thermometer in den Glaskolben eingeführt.

Hierbei wurde Sorge getragen, dafs die beiden Glasröhren sich in der Axenlinie des Glaskolbens tangirten, und dafs die Kugel des Thermometers sich im Mittelpunkte des Glaskolbens und zugleich in der halben Höhe beider Röhren befand, während jener Punkt der Scale, welcher die Grenze der beabsichtigten Temperaturerhöhung bezeichnete, noch eben über den Kork hervorragte.

Figur 1 auf Tafel I veranschaulicht den so zusammengestellten Apparat in verjüngtem Mafsstabe.

Was die natürlichen Dimensionen desselben betrifft, so liegt es auf der Hand, dafs sie in umgekehrtem Verhältnisse zu der Dampfdichte des zu untersuchenden Körpers stehen müssen; hat man aber eine gute Wage von hinreichend starker Construction zu seiner Verfügung, so wird man in allen Fällen am Besten thun, Röhren von beiläufig 1 Kilogrm. Quecksilbergehalt anzuwenden; denn Röhren von dieser Dimension werden selbst für Substanzen von geringerer

Dampfdichte ausreichen und eine um so gröfsere Genauigkeit bei Substanzen von sehr grofser Dampfdichte gewähren.

Was endlich die anzuwendende Menge von Substanz anbelangt, so wird man beispielsweise bei Röhren von dem bezeichneten Rauminhalt, wenn die Dampfdichte der zu untersuchenden Verbindung = 3,0 oder nur um Weniges gröfser ist, nicht mehr als Einen Decigrm. in Anwendung bringen können. — Die Erwärmung des Glaskolbens wurde, nachdem die Röhren eingehängt waren, in folgender Weise ausgeführt :

Ein grofser gufseiserner Kochtopf, in welchem der Glaskolben senkrecht aufgestellt und unverrückbar befestigt war, wurde bis zu $^3/_4$ der Halshöhe des Kolbens mit Oel angefüllt und hierauf mit der Vorsicht angeheizt, dafs das Oel beständig umgerührt und, sobald die Temperatur desselben nahezu die gewünschte Höhe erreicht hatte, die Feuerung völlig entfernt, und die letzte Steigerung der Wärme im Glaskolben ausschliefslich der nachträglichen Wirkung des Oelbades und der überhitzten Gufseisenmasse des Topfes überlassen wurde. Hierdurch wurde zuletzt ein äufserst langsames Ansteigen der Temperatur und eine solche Gleichförmigkeit der Erwärmung erzielt, dafs das Thermometer im Oelbade und in dem Glaskolben während des letzten Stadiums derselben genau die gleiche Temperatur anzeigten. Die Operation wurde beendigt, sobald der Stand desselben im Glaskolben möglichst nahe der beabsichtigten Temperatur stationär wurde und einige Minuten hindurch völlig unverändert blieb. Zu den bereits gewonnenen Daten mufsten nun nachfolgende hinzugefügt werden :

a) Das Gewicht der Substanzröhre und des Gewichtsthermometers nach erfolgter Erwärmung und wieder stattgefundener Abkühlung.

b) Der Druck, unter welchem sich der gebildete Dampf im letzten Momente der Erwärmung befunden hatte.

Um das erste Datum zu gewinnen, wurde sogleich nach Beendigung der Operation der gröfste Theil des Oeles aus dem Oelbade ausgeschöpft und die Röhren in dem erkaltenden Kolben gelassen, bis das eingesenkte Thermometer die Temperatur des Locales angenommen hatte.

Das zweite Datum wurde in folgender Weise ermittelt: Falls sich aus der Menge des zurückgebliebenen Quecksilbers ergab, dafs das innere Niveau im letzten Momente des Ausfliefsens höher als das äufsere gewesen sein mufste, wurde die Spitze des Glashakens mittelst einer Feile abgebrochen, während gegen die offene Mündung des unteren Endstückes ein dünnes Wachsscheibchen so lange mit mäfsiger Stärke angeprefst wurde, bis das Quecksilber ganz allmälig bis zum Wachsscheibchen emporgestiegen war. In diesem Momente wurde das Wachsscheibchen durch einen verstärkten Druck hermetisch auf der Mündung des Capillarrohres befestigt.

Falls sich umgekehrt aus der in der Substanzröhre zurückgebliebenen Quecksilbermenge ergab, dafs sich das innere Niveau im letzten Momente des Ausfliefsens unter dem äufseren befunden haben mufste, wurde die Röhre, nachdem die Spitze des Glashakens abgesprengt war, so lange vorsichtig geneigt, bis das Quecksilber genau die Mündung des Capillarrohres erreicht hatte, und dann gleichfalls das Wachsscheibchen hermetisch aufgedrückt. Das Ablesen erfolgte an der Millimeterscala, welche in der Weise aufgetragen worden war, dafs sie mit der Axe der Substanzröhre und dem Capillarrohr in eine Ebene fiel.

Noch blieb bei Berechnung des Druckes und des unter diesem Drucke befindlichen Dampfvolums die Capillardepression des Quecksilbers, sowie die lineare und cubische Ausdehnung desselben und die Tension des Quecksilberdampfes bei dem angewendeten Temperaturgrade in Anschlag zu bringen. Die Gröfse der Capillardepression wurde für jede in Anwendung

gebrachte Substanzröhre durch unmittelbare Beobachtung ermittelt. Die Tension des Quecksilberdampfes wurde nach den von Regnault veröffentlichen Daten (siehe Seite 40, Jahrgang 1860 des Jahresberichtes für Chemie u. s. w.) in Rechnung gebracht.

Nach diesem Verfahren wurde die Dampfdichte des weiter oben beschriebenen Kohlenwasserstoffes mittelst zweier Versuche, bei einer Temperatur, die 70 bis 75° C. über dem Siedepunkte desselben lag, an Quantitäten von 27 und 35 Milligrm. Substanz bestimmt und hierbei folgende Werthe erhalten :

Erster Versuch.

Substanzmenge . . . . = 0,0271.

Beobachtete Capillardepression . . . . = 6,40 MM.

Wägungen vor der Erwärmung :

Substanzröhre mit Quecksilber	204,8083
„ leer	15,5980
Gewicht des in die Substanzröhre eingefüllten Quecksilbers	189,2103.
Gewichtsthermometer mit Quecksilber	201,1561
„ leer	15,1771
Gewicht des in das Gewichtsthermometer eingefüllten Quecksilbers	185,9790.

Temperatur bei Bestimmung der Dampfdichte = 200° C. = 197°,3 Luftthermometer.

Barometerstand bei Bestimmung der Dampfdichte = 736,8 MM. bei 14°,0 C.

Wägungen nach der Erwärmung :

Substanzröhre mit Quecksilber	66,0921
„ leer	15,5980
Gewicht des in der Röhre gebliebenen Quecksilbers	50,4941.
Gewichtsthermometer mit Quecksilber	195,6331
„ leer	15,1771
Gewicht des in der Röhre gebliebenen Quecksilbers	180,4560.
Inneres Quecksilberniveau in der Substanzröhre	246,0
Aeufseres „ „ „ „	227,3
Niveaudifferenz	18,7 MM.

Da nun bei der angewendeten Temperatur die Quecksilbertension = 18,5 MM. und der Raumgehalt des Quecksilbers = 1,0363 ist, so ergiebt sich aus den obigen Werthen die Dampfdichte des untersuchten Kohlenwasserstoffes = 3,77.

Zweiter Versuch.

Substanzmenge . . . . = 0,0355.
Beobachtete Capillardepression . . . . = 6,4 MM.

Wägungen vor der Erwärmung:

Substanzröhre mit Quecksilber	228,3270
„ leer	12,4847
Gewicht des in die Substanzröhre eingefüllten Quecksilbers	215,8423.
Gewichtsthermometer mit Quecksilber	201,1415
„ leer	15,1771
Gewicht des in die Röhre eingefüllten Quecksilbers	185,9644.

Temperatur bei Bestimmung der Dampfdichte = 204°,5 C. = 201°,7 Luftthermometer.

Barometerstand bei Bestimmung der Dampfdichte = 737,5 MM. bei 12°,5 C.

Wägungen nach der Erwärmung:

Substanzröhre mit Quecksilber	46,7155
„ leer	12,4847
Gewicht des in der Substanzröhre zurückgebliebenen Quecksilbers	34,2308.
Gewichtsthermometer voll	195,6175
„ leer	15,1771
Gewicht des im Gewichtsthermometer zurückgebliebenen Quecksilbers	180,4404.
Inneres Quecksilberniveau	13,10
Aeufseres „	13,07
Niveaudifferenz	0,03 MM.

Aus diesen Daten ergiebt sich, da bei 201°,7 Luftthermometer die Tension des Quecksilberdampfes = 22 MM. und der Raumgehalt desselben = 1,03713 ist, die Dampfdichte des untersuchten Körpers = 3,80.

Die nach der Formel C_8H_{14} berechnete Dampfdichte ist aber = 3,56.

Berücksichtigt man, dafs die beiden Bestimmungen mit so kleinen Mengen von Substanz ausgeführt wurden, so darf man wohl in der hierbei erreichten Uebereinstimmung eine völlig genügende Bestätigung der aufgestellten Formel erblicken.

Nachdem solchergestalt die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes festgestellt war, erübrigte noch die Untersuchung des Gases, das durch die Zersetzung gebildet worden war. Es bestand, wie die Untersuchung zeigte, nachdem eine kleine Menge von der Luftpumpe zurückgelassener Kohlensäure durch Kalihydrat und eine höchst geringe Menge von Stickoxyd durch Eisenvitriollösung absorbirt worden war, aus nahezu reinem Stickstoff.

Der Zersetzungsprocefs, welcher durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Azoconydrin eingeleitet wird, läfst sich diesen Thatsachen entsprechend mittelst eines höchst einfachen Schemas veranschaulichen :

$$C_8H_{16}N_2O + P_2O_5 = C_8H_{14} + 2N + P_2O_5, H_2O.$$

Man sieht, dafs diese Reaction mit meiner ursprünglichen Annahme bezüglich der Zusammensetzungsweise des Azoconydrins weit eher in Einklang gebracht werden könnte, als das Ergebnifs der Zersetzung durch Chlorwasserstoffgas. Allein von ungleich gröfserer Bedeutung ist sie offenbar für das Verständnifs des Coniins.

Der erste Blick auf die Formel des Kohlenwasserstoffes läfst sogleich seine innige Beziehung zur Zusammensetzung des Coniins errathen. Ich vermuthete in ihm sofort das zweiatomige Alkoholradical dieser Imidbase und beschlofs demgemäfs, ihn jener classischen Versuchsreihe zu unterziehen, mittelst welcher Wurtz die Natur der Glycole in so prägnanter Weise characterisirt hat.

Obgleich ich nun leider wegen Mangel an Material diese Untersuchung vorläufig nicht über den ersten Anfang erstrecken konnte, so genügen doch schon die bis jetzt erlangten Resultate, diese Vermuthung vollkommen zu bestätigen. Diesen Resultaten zufolge ist der dargestellte Kohlenwasserstoff in der That Conylen, und demgemäfs die Formel des Coniins =

$$N\left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}_8H_{14} \\ H \end{matrix}\right. .$$

Specielle Untersuchung des Conylens.

Da Brom in Substanz auch bei sehr sorgfältiger Abkühlung auf das Conylen mit äufserster Heftigkeit einwirkt, so wurden in eine ziemlich enge graduirte Glasröhre 2,70 Volumtheile Brom, darüber eine hohe Schichte Wasser und endlich durch das Wasser vom Brom getrennt 7,30 Volumtheile Conylen eingetragen. Auf diese Weise konnte nur die wässerige Lösung des Broms sehr allmälig auf das Conylen einwirken, und die Reaction, die durch vorsichtiges Schütteln befördert wurde, war nach etwa 12 Stunden beendigt. Das Conylen war nun völlig verschwunden, das Wasser völlig entfärbt, und statt des Broms ein sehr schwerer, ziemlich dickflüssiger, ölartiger Körper von dunkel hyacinthrother Farbe und eigenthümlich senfartigem Geruche auf dem Boden der Glasröhre wahrzunehmen. Es wurde nun so viel Bromwasser zugesetzt, bis auch nach anhaltendem Schütteln keine vollständige Entfärbung erfolgte, und hierauf verdünnte Kalilauge zugesetzt, um das überschüssige Brom zu beseitigen; allein der ölartige Körper wurde durch die Einwirkung der Kalilauge zwar dünnflüssiger und heller gefärbt, doch behielt er immer noch eine hell hyacinthrothe Farbe, und eine vorläufige Analyse zeigte, dafs er beträchtlich mehr Brom enthielt, als dem Verhältnisse von 2 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Conylen entspricht. Da ferner das rohe gebromte Product

sich auch nicht durch Destillation im Kohlensäurestrome reinigen liefs, sondern sich bei diesem Versuche, als die Temperatur beiläufig 180° C. erreicht hatte, unter Zurücklassung einer dunkelbraunen zähflüssigen Masse und reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoffgas zersetzte, so verliefs ich diesen Weg der Darstellung und schlug den folgenden ein :

Eine weingeistige Lösung von Conylen wurde unter sorgfältiger Abkühlung der Flüssigkeit mit einer weingeistigen Lösung von Brom versetzt, bis die Mischung, auch nachdem sie einige Secunden geschüttelt worden war, einige Zeit hindurch eine schwach gelbe Färbung beibehielt. Hierauf wurde sogleich die Abscheidung des gebromten Kohlenwasserstoffes durch Zusatz von Wasser bewerkstelligt, und der blafsgelb gefärbte schwere ölartige Körper, der sich hierbei rasch absetzte, nachdem er nach einander mit sehr verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen worden war, in Aether gelöst, in dieser Lösung mittelst Chlorcalcium entwässert, und endlich durch Abdunstung im Vacuum von dem beigemischten Aether befreit. Die Auflösung in Aether hatte hierbei nur den Zweck, eine Flüssigkeit von geringerem spec. Gewicht der Einwirkung des Chlorcalciums auszusetzen; denn bringt man das Chlorcalcium unmittelbar zu dem wasserhaltigen schweren ölartigen Körper, so scheidet sich die concentrirte wässerige Lösung von Chlorcalcium, die sich zunächst bildet, in Form einer schaumigen Masse auf der Oberfläche des Oeles aus, und das Oel selbst bleibt fortwährend trüb.

Das so dargestellte, gereinigte und entwässerte Product bietet folgende Eigenschaften dar : Es ist blafsgelb gefärbt, in Wasser vollkommen unlöslich, in Weingeist und Aether löslich; sein spec. Gewicht wurde bei 16°,25 C. = 1,5679 gefunden; sein Geruch ist widerlich senfartig. Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Resultate :

0,2981 Grm. Substanz gaben 0,3880 Kohlensäure und 0,1440 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen nachstehender procentischer Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
C	35,50	35,55
H	5,37	5,19
Br	59,13	59,25
	100,00	99,99.

Die beigefügte Berechnung, die wie man sieht mit den gefundenen Werthen in bester Uebereinstimmung steht, entspricht aber der Formel : $C_8H_{14}Br_2$ und der untersuchte Körper ist mithin Conylenbromid.

Zersetzung des Conylenbromids durch Kalihydrat.

Bringt man Conylenbromid in einer Proberöhre mit einem Ueberschusse von fein gepulvertem Kalihydrat zusammen, so tritt nach einiger Zeit unter bedeutender Wärmeentwickelung eine lebhafte Reaction ein. Es entwickeln sich farblose Dämpfe, die einen penetranten Geruch nach Conylen verbreiten, und ein ziemlich leichtflüchtiger farbloser ölartiger Körper verdichtet sich an den Wänden der Eprouvette.

Nimmt man die Zersetzung in einem tubulirten Retörtchen vor, und destillirt den ölartigen Körper, nachdem man ihn längere Zeit mit dem Kalihydrat in Berührung gelassen hat, bei einer Temperatur von 150 bis 170° C. im Wasserstoffstrome ab, so erhält man ein gelblich gefärbtes ölartiges Product, das im rohen Zustande im Wasser langsam untersinkt, aber bei nochmaliger Rectification zwischen 140 bis 150° C. etwa sein halbes Gewicht einer völlig farblosen ölartigen Substanz, die specifisch leichter als Wasser ist, liefert. Der Rückstand in der Retorte enthält Bromkalium in grofser Menge, aber keine Spur von bromsaurem Kali; die Reaction ist von keiner Gasentwickelung begleitet.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Resultate :

0,1820 Grm. Substanz lieferten 0,5186 Kohlensäure und 0,1682 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender procentischer Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
C	76,50	76,19
H	10,27	11,11
O	13,23	12,70
	100,00	100,00.

Die beigefügte Berechnung entspricht aber der Formel $C_8H_{14}O$, und der Körper, der durch Zersetzung des Conylenbromids mittelst Kalihydrat gebildet wird, wäre mithin Conylenoxyd. Wie man sieht, bietet nur der Kohlenstoffgehalt der untersuchten Substanz die nöthige Uebereinstimmung mit der Berechnung dar, während der Wasserstoffgehalt derselben nahezu um 1 pC. zu klein ist; allein bei der Art, wie diese Verbindung entsteht, kann ich nicht zweifeln, dafs ich Conylenoxyd in noch nicht vollkommen reinem Zustande vor mir hatte. Und wenn man berücksichtigt, dafs mir für die Zersetzung des Conylenbromides durch Kalihydrat im Ganzen nicht mehr als 7,5 Grm. Conylenbromid zur Verfügung standen, die etwa 3 Grm. rohes Destillat lieferten, so wird man es erklärlich finden, dafs die völlige Reindarstellung dieser Substanz nicht gelang.

Sehr auffallend war mir die grofse Aehnlichkeit, welche der Geruch des muthmafslichen Conylenoxydes mit dem des Conylens darbietet. Ich dachte in Folge dieser Thatsache an eine langsame Oxydation des Conylens und brachte, um diese Vermuthung zu prüfen, 1 Decigrm. Conylen mit 24 CC. Sauerstoffgas in eine mit Quecksilber abgesperrte graduirte Glasröhre. Da nach Verlauf von einigen Tagen keine Volum-

verminderung wahrgenommen werden konnte, fügte ich nun noch eine sehr kleine Quantität Wasser hinzu.

Es trat nun nach kurzer Zeit in der That eine Volumverminderung ein, welche langsam, doch stetig zunehmend in diesem Augenblicke, d. i. beiläufig drei Monate nach Beginn des Versuches, bereits 7,5 CC. beträgt.

Die Folge wird lehren, ob dieses Resultat wirklich durch eine directe Oxydation des Conylens zu erklären ist?

So weit vermochte ich mit dem mir zu Gebote stehenden Coniinvorrathe die vorliegende Untersuchung fortzuführen, denn käufliches Coniin, das ich mir zu diesem Zwecke verschaffte, erwies sich als völlig unbrauchbar zur Darstellung des Azoconydrins, indem es in einem gewissen Stadium der Absorption des salpetrigsauren Gases eine stürmische Zersetzung erfuhr. Es wäre nicht unmöglich, dafs dieses wesentlich verschiedene Verhalten von einem namhaften Gehalte der käuflichen Substanz an dem von Kekulé und Planta entdeckten Methylconiin herrührte.

Unter diesen Umständen mufs ich mir das fernere Studium des Conylens für den nächsten Herbst vorbehalten, indem ich erst dann in der Lage sein werde, mir frischen Coniumsamen zu verschaffen.

Vielleicht gelingt es dann, durch directe Vereinigung von Conylenoxyd = $\text{G}_8H_{14}\Theta$ und NH_3 Conydrin = $\text{G}_8H_{17}N\Theta$ darzustellen, und durch Einwirkung von Conylenbromid auf Ammoniak Coniin zu regeneriren. Der prophetische Ausspruch, welchen Wurtz bei Gelegenheit der Entdeckung der basischen Verbindungen des Ammoniaks mit dem Aethylenoxyd im Hinblick auf die Zusammensetzungsweise gewisser sauerstoffhaltiger natürlicher Basen that (siehe diese Annalen Suppl. I, 99), würde sich dann bezüglich des Conydrins schnell genug bewähren.

Der Absorptionscoëfficient des Propylengases;

von Dr. *Carl Than* *).

Die Bestimmung dieses Absorptionscoëfficienten wurde genau nach dem in den „Gasometrischen Methoden" von Bunsen S. 146 beschriebenen Verfahren in dem Absorptiometer ausgeführt. Der Absorptionscoëfficient wurde mit Hülfe der bekannten Formel

$$c = \frac{1}{h}\left(\frac{P_1 V_1}{P(1+\alpha t_1)} - \frac{V}{(1+\alpha t)}\right) \quad \text{(I.)}$$

berechnet, in welcher

c der Absorptionscoëfficient bei der Temperatur t^0 C.

h das Volumen des absorbirenden Wassers.

V_1 das Volumen des Gases vor, und V dasselbe nach der Absorption.

P_1 und P der auf 0^0 reducirte Quecksilberdruck des trockenen Gases vor, beziehungsweise nach der Absorption.

t_1 Temperatur des Gases vor, und t dieselbe während der Absorption.

Das nach der weiter unten erwähnten Methode dargestellte reine Propylengas (C_6H_6) wurde im Absorptionsrohr gemessen, und dann im Absorptiometer mit einer gemessenen Menge luftfreien Wassers zusammengebracht. Die Absorption wurde mit Propylen von drei Bereitungen so bewirkt, dafs die zur Formel I erforderlichen Daten bei fünf verschiedenen Temperaturen in 22 Versuchen festgestellt wurden. Das Resultat dieser Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten.

---

*) Aus den Berichten (Közlöny) der k. ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft, Pesth 1861, Bd. II, S. 13 vom Verfasser mitgetheilt.

	Temp. t	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach II. berechnet	Differenz
1	1,4°	0,4260	0,4167	+ 0,0093
2	4,9°	0,3422	0,3512	— 0,0090
3	9,4°	0,2743	0,2866	— 0,0123
4	14,4°	0,2427	0,2413	+ 0,0014
5	18,3°	0,2164	0,2229	— 0,0065

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergiebt sich die Interpolationsformel

$$c = 0,446506 - 0,022075\, t + 0,0005388\, t^2 \qquad \text{(II.)},$$

nach welcher die Coëfficienten für alle Temperaturen zwischen 0 und 20° C. folgende Werthe besitzen.

t	c	t	c	t	c	t	c	t	c
0°	0,4465	5°	0,3493	10°	0,2796	15°	0,2366	20°	0,2205
1°	0,4249	6°	0,3344	11°	0,2689	16°	0,2312		
2°	0,4045	7°	0,3183	12°	0,2592	17°	0,2269		
3°	0,3841	8°	0,3044	13°	0,2505	18°	0,2237		
4°	0,3669	9°	0,2915	14°	0,2430	19°	0,2216		

Die durch Fig. 2 auf Tafel I gegebene Absorptionscurve (C_6H_6) stellt die Abhängigkeit des Absorptionscoëfficienten des Propylens von der Temperatur graphisch dar; die Abscissen bedeuten die Temperatur, die Ordinaten dagegen die resp. Coëfficienten. Des Vergleichs halber ist in der Zeichnung die Absorptionscurve des mit dem Propylen polymeren Aethylens (C_4H_4) beigefügt; letztere ist aus den von Bunsen*) bestimmten Werthen construirt.

Das zu diesen Versuchen verwendete Propylengas war nach dem von Berthelot und De Luca**) angegebenen Verfahren aus Jodallyl mit Quecksilber und Salzsäure dargestellt.

$$C_6H_5J + 4\,Hg + ClH = C_6H_6 + Hg_2J + Hg_2Cl.$$

*) Gasometrische Methoden S. 160.

**) Ann. chim. phys. [3] XLIII, 257 (diese Annalen XCII, 306).

Zuerst habe ich zu dieser Reaction nach der Angabe der Verfasser ganz reines Quecksilber verwendet; da sich aber hierbei fast gar kein Gas entwickelt hatte, setzte ich später dem Quecksilber eine kleine Menge (etwa 0,5 bis 1 pC.) Zink zu, wodurch sich das Propylen zwar langsam, aber sehr regelmäfsig entwickelt hat. Damit die concentrirte Salzsäure das zinkhaltige Quecksilber nicht unmittelbar berühre (und möglicherweise auch Wasserstoff entstehe), wurde das Gas aus einem kleinen Glasgefäfs entwickelt, das aus zwei ungleich grofsen Kugeln besteht, die durch eine kurze etwas engere Röhre in Verbindung stehen. In die untere kleine Kugel wurde das zinkhaltige Quecksilber, darüber (in die Verengung) eine Schichte Jodallyl gegeben; die obere gröfsere Kugel war mit concentrirter Salzsäure beinahe ganz angefüllt.

Bei gelindem Erwärmen im Wasserbade (50 bis 60° C.) begann die Gasentwickelung. Zur Reinigung leitete ich dasselbe (wegen Verminderung des schädlichen Raumes) mittelst Thermometerröhren durch zwei hohe Waschfläschchen, die mit ausgekochtem, etwas Kaliumhydrat haltendem Wasser nahezu vollgefüllt waren. Nachdem sich das Gas etwa zwei Stunden lang entwickelt hatte, wurde es über kochendheifsem Wasser in kleine (200 CC. fassende) Flaschen gesammelt, die dann durch Quecksilber abgesperrt wurden. Zur Verhütung der Diffusion hatte ich das absperrende Quecksilber mit verdünnter Sublimatlösung übergossen.

Die folgenden Analysen beweisen, dafs die von drei verschiedenen Bereitungen herrührenden Gase, mit denen die Bestimmung des Absorptionscoëfficienten geschah, hinlänglich rein waren.

	Vol.	Temp. °C.	Druck	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Analyse 1 :				
Angewandtes Gas	108,4	22,3	167,1	16,75
Mit überschüssigem Sauerstoff	581,2	22,6	632,2	339,2
Nach der Explosion . . .	542,7	22,0	595,7	299,2
Nach Absorption der Kohlensäure	486,4	22,6	556,4	250,0
Analyse 2 :				
Angewandtes Gas	83,9	22,3	143,9	11,16
Mit überschüssigem Sauerstoff	553,8	23,8	606,3	309,8
Nach der Explosion . . .	526,2	23,2	580,5	282,6
Nach Absorption der Kohlensäure	482,5	23,7	558,7	249,1
Analyse 3 :				
Angewandtes Gas	83,7	20,5	161,0	12,53
Mit überschüssigem Sauerstoff	543,1	20,1	616,8	312,1
Nach der Explosion . . .	512,9	20,8	586,5	279,6
Nach Absorption der Kohlensäure	466,8	19,8	557,1	242,5.

Hieraus :

	1		2		3	
	gef.	berechnet	gef.	berechnet	gef.	berechnet
Angewandtes Gas	16,75	16,22	11,16	11,04	12,53	12,65
Contraction . .	40,00	40,55	27,20	27,60	32,50	31,80
Kohlensäure . .	49,20	48,66	33,12	33,12	37,10	37,90
Verbrauchter Sauerstoff . .	72,45	72,99	50,22	49,68	57,10	56,93

Bei der eudiometrischen Analyse benutzte ich zur Explosion immer reines Sauerstoffgas; ich finde es nicht überflüssig hier zu bemerken, dafs man zur Verbrennung des Propylens einen bedeutenden Ueberschufs an Sauerstoff anwenden mufs, da sonst in Folge der Heftigkeit der Explosion das Eudiometer zertrümmert wird. Nach zahlreichen Analysen (12) fand ich, dafs die Explosion am besten gelingt, wenn man das Propylen mit dem 26- bis 27fachen Volumen Sauerstoff vermischt. Nimmt man etwas weniger, so ist die

Explosion noch so heftig, dafs das Quecksilber verdampft und das Eudiometer nach dem Erkalten mit einem Spiegel überzieht. Wenn man noch mehr Sauerstoff nimmt, als angegeben, so entzündet sich das Gemenge durch den electrischen Funken in der Regel nicht mehr.

Dafs das zu den Versuchen verwendete Gas rein war, geht übrigens auch daraus hervor, dafs mehrere Proben desselben durch rauchende Schwefelsäure, wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_n überhaupt, vollkommen absorbirt worden sind.

Die vorliegenden Versuche wurden vor einiger Zeit im Laboratorium des Herrn Hofrath Bunsen in Heidelberg ausgeführt.

Die Bestimmung des Absorptionscoëfficienten des Propylens bot auch insoferne ein Interesse dar, als man dadurch vielleicht in den Stand gesetzt wird, die Kohlenwasserstoffe C_nH_n im Leuchtgas mittelst der absorptiometrischen Analyse sehr einfach zu bestimmen, wenn deren mehrere in demselben vorkommen.

Ueber Larixinsäure, einen krystallisirbaren flüchtigen Bestandtheil der Rinde des Lerchenbaums (Pinus Larix L.);

von *J. Stenhouse* *).

Das beste Verfahren zur Darstellung dieser Substanz ist folgendes. Die Rinde des Lerchenbaums wird in kleine

*) Vom Verfasser aus d. Philosophical Transactions for 1861 mitgetheilt.

Stücke geschnitten und dann 24 Stunden lang mit Wasser bei etwa 80° C. digerirt. Die tief-röthlichbraun gefärbte Flüssigkeit wird nun auf eine neue Quantität Lerchenrinde gegossen und wie vorher digerirt. Die concentrirte Infusion wird dann vorsichtig in einer offenen Porcellanschale auf etwa 80° C. erhitzt, bis sie Syrupdicke angenommen hat. Dieser Syrup wird nun portionenweise in Glas- oder Porcellan-Retorten, oder am Besten in einem silbernen Destillationsgefäfs, der Destillation unterworfen. Eiserne Retorten können hierzu nicht angewendet werden, da die stets bei dieser Destillation entstehende Essigsäure durch Bildung von essigsaurem Eisen sofort die Larixinsäure, unter Umwandlung derselben zu einer tief-purpurfarbigen Flüssigkeit, zerstört. Wenn ein silbernes Destillationsgefäfs nicht zu Gebote steht, ist es ganz zweckmäfsig, die Destillation in einer geräumigen Florentiner-Flasche vorzunehmen, deren Hals man schief durch einen Kork gehen läfst, welcher in eine gläserne Vorlage eingesetzt ist. Bei vorsichtigem Erhitzen der Flasche in einem Sandbad geht die Larixinsäure schon mit den ersten Portionen Flüssigkeit über, aber in reichlicherer Menge in dem Mafse, wie die Destillation vorschreitet, und bildet gewöhnlich grofse flache Krystalle, welche sich an den Seiten und am Hals der Vorlage absetzen. Die überdestillirte Flüssigkeit, welche den gröfseren Theil der Larixinsäure enthält, ist in kleinen flachen Schalen vorsichtig bei etwa 60° C. zu concentriren; ist der gröfsere Theil des Wassers verdampft, so überläfst man, namentlich bei warmem Wetter, die Flüssigkeit besser der freiwilligen Verdunstung, denn wenn die wässerige Lösung der Larixinsäure nicht mit gröfster Vorsicht concentrirt wird, so verflüchtigt sich die Säure zugleich mit den Wasserdämpfen und geht verloren. Eine in der angegebenen Weise erhaltene sehr concentrirte Lösung von Larixinsäure giebt bei dem Stehen bräunlichgelbe Krystalle

dieser Säure, welche noch unrein sind; man prefst sie zwischen Fliefspapier und krystallisirt sie aus einer kleinen Menge Wasser um. Ganz rein läfst sich die Larixinsäure durch ein- oder zweimaliges Sublimiren erhalten; diefs läfst sich leicht in der Art ausführen, dafs man die Larixinsäure zwischen zwei Uhrgläser oder in eine andere passende Vorrichtung bringt und vorsichtig auf einem Sandbad oder selbst Wasserbad erhitzt, da die Larixinsäure schon bei einer so niedrigen Temperatur wie 93° C. sublimirt.

Die Larixinsäure ist ein in der Lerchenbaumrinde fertig gebildet existirender Bestandtheil derselben. Es ergiebt sich diefs daraus, dafs auch die bei Destillation einer verdünnten Infusion der Rinde übergehende Flüssigkeit mit einem Eisenoxydsalz eine tief-purpurne, sehr beständige Färbung hervorbringt. Die Rinde alter Lerchenbäume enthält sehr wenig Larixinsäure, aber die Rinde der dünnen Zweige und die von Lerchenstämmen, welche nicht älter als 20 bis 30 Jahre sind, enthalten sehr beträchtliche Mengen von dieser Substanz; aus dem concentrirten Syrup aus solcher Rinde wird mehr Larixinsäure erhalten, als Oxyphensäure aus einem gleichen Gewichte Catechu.

Larixinsäure bildet nach der Reinigung durch Sublimation schöne weifse Krystalle, welche oft länger als 1 Zoll sind, starken silberartigen Glanz zeigen und der Benzoësäure sehr ähnlich sehen. Sie sublimiren bei 93° C. und schmelzen bei 153°; die wässerige Lösung verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ich verdanke der Freundlichkeit von Prof. W. H. Miller in Cambridge die nachfolgende krystallographische Beschreibung der Larixinsäure-Krystalle :

„Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle werden an der Luft so rasch rauh, dafs den nachstehenden Messungen nur wenig Vertrauen geschenkt werden kann. Die Krystalle gehören dem schief-rhombischen System an; gewöhnlich

bilden sie Zwillinge wie Fig. 3 auf Tafel I. Sie sind äufserst dünn in der auf *b* perpendicularen Richtung ausgebildet. Bezeichnen wir mit *l*, *m*, *n* Flächen in der Zone *a b*, und mit *r* eine Fläche in der Zone *b c*, so verhalten sich tang *b l*, tang *b m* und tang *b n* nahezu wie die Zahlen 2, 3 und 6, und es ergeben sich *a b* = 90°0′, *b c* = 90°0′, *a c* = 76°0′, *b l* = 49°29′, *b m* = 60°20′, *b n* = 74°6′, *b r* = 75°30′. Spaltbarkeit zeigt sich parallel *a* deutlich, parallel *c* unvollkommen.

Die aus der wässerigen Lösung der Larixinsäure ausgeschiedenen Krystalle (Fig. 4 auf Tafel I) sind sehr unvollkommen; die hier gegebenen Winkel können nur als rohe Annäherungen betrachtet werden. Sie sind, so gut ich sie ableiten konnte, die Mittelzahlen von beträchtlich viel Messungen, welche keineswegs gut unter einander übereinstimmten. Es sind auch hier wieder als Neigungswinkel die Winkel der Normalen der Flächen angegeben.

Schief-rhombisch :

100, 101 = 26°22′; 010, 111 = 74°36′; 001, 101 = 44°20′.

Beobachtete Formen : 010, 001, 110, 011, 023.

Winkel :

110, 001 = 71°58′
010, 110 = 69 35
010, 011 = 59 37
010, 023 = 68 39
010, 001 = 90 0.

Spaltbarkeit nach 001 deutlich, und sehr leicht zu erhalten."

Der Geruch der wässerigen Lösung von Larixinsäure ist süfslich, wie der von Syrup, aber der Geruch der sublimirten Säure ist sehr eigenthümlich und schwach brenzlich. Da die Larixinsäure bei gewöhnlicher Temperatur einen merklichen Geruch ausstöfst, so zeigt sie hierin Aehnlichkeit mit Naphtalin und gewöhnlichem Campher. Der Geschmack der Lari-

xinsäure ist schwach bitter und adstringirend. Sie röthet Lackmuspapier sehr schwach, aber ein einziger Tropfen Kali oder Ammoniak macht bei Zusatz zu einer Lösung einer grofsen Menge Larixinsäure dieselbe alkalisch reagirend. Larixinsäure ist sehr leicht löslich in siedendem, viel weniger löslich in kaltem Wasser, da 1 Theil der Säure 87,88 Theile Wasser von 15° C. zur Lösung braucht; aber die Löslichkeit der Larixinsäure in kaltem Wasser wird beträchtlich vermehrt durch Zusatz von Säuren sowohl als von Alkalien. Larixinsäure scheidet sich aus den wässerigen Lösungen in Krystallen ab, welche sehr zerbrechlich und oft 1 bis 2 Zoll lang sind. Sie löst sich auch in kaltem Alkohol, aber viel reichlicher in heifsem Alkohol; die aus den alkoholischen Lösungen abgeschiedenen Krystalle sind dicker und deutlicher ausgebildet wie die aus wässerigen Lösungen. Sie löst sich auch, jedoch nur wenig, in Aether, und scheidet sich aus dieser Lösung in stark glänzenden Krystallen ab. Die Krystalle der Larixinsäure entzünden sich leicht und verbrennen mit heller Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die Analyse der Larixinsäure ergab folgende Resultate :

I. 0,221 sublimirte Säure, im leeren Raume getrocknet, gaben 0,4633 CO_2 und 0,1003 HO.

II. 0,1993 sublimirte Säure, im leeren Raume getrocknet, gaben 0,417 CO_2 und 0,0913 HO.

III. 0,2272 Larixinsäure, die aus wässeriger Lösung krystallisirt war, gaben 0,4756 CO_2 und 0,1030 HO.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C_{20}	57,14	57,13	57,06	57,09
H_{10}	4,77	5,04	5,09	5,04
O_{10}	38,09	37,83	37,85	37,87.

Es geht hieraus mit Bestimmtheit hervor, dafs der Kohlenstoff-, der Wasserstoff- und der Sauerstoffgehalt in der Larixinsäure in dem Aequivalentverhältnifs $C_2H_1O_1$ stehen und

die Formel dieser Substanz durch ein Multiplum von $C_2H_1O_1$ auszudrücken ist; ich habe $C_{20}H_{10}O_{10}$ als die wahrscheinlichste angenommen.

Larixinsäure giebt bei der Lösung in einem grofsen Ueberschufs von Ammoniakflüssigkeit eine gelbe Flüssigkeit; als diese über Schwefelsäure im leeren Raum zur Trockne eingedunstet wurde, schied sich die Larixinsäure fast unverändert in Krystallen aus. Sie gab noch die characteristischen Reactionen mit Eisensalzen, und bei dem Kochen mit Kalkmilch keine Spur Ammoniak. Die Verbindung, welche Larixinsäure mit Ammoniak eingeht, ist hiernach eine so schwache, dafs sie schon durch die Flüchtigkeit des Ammoniaks zersetzt wird. In dieser Beziehung also und darin, dafs sie kein Hydrat bildet, gleicht die Larixinsäure sehr der Pyrogallussäure und der Oxyphensäure.

Die Larixinsäure löst sich bei Behandlung mit überschüssigem wässerigem Kali sehr leicht unter Bildung einer gelblichen Flüssigkeit. Bei dem Eindunsten über Schwefelsäure im leeren Raum bildete die Kaliverbindung lange platte Krystalle von beträchtlichem Glanz aber von röthlichbrauner Farbe. Als diese Krystalle zur Beseitigung des überschüssigen Kali's nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier im leeren Raume umkrystallisirt wurden, bildeten sich Krystalle, die noch dunkler gefärbt waren als die zuerst erhaltenen. Diese Verbindung mit Kali ist eine so schwache, dafs sie durch Kohlensäure zersetzt wird. Sie enthält eine beträchtliche Menge Kali, aber ich konnte sie nicht mit constanter Zusammensetzung erhalten.

Eine Lösung von Larixinsäure giebt weder mit Kalkwasser noch mit einer Lösung der Verbindung von Zucker mit Kalk einen Niederschlag. — Das Verhalten der Larixinsäure zu Baryt ist sehr sonderbar und characteristisch. Wird eine Lösung von Aetzbaryt einer concentrirten wässerigen

Lösung von Larixinsäure zugesetzt, und die letztere im Ueberschufs gelassen, so scheidet sich sofort ein voluminöser, durchscheinender, gallertartiger Niederschlag aus; und bei Anwendung concentrirter Lösungen erfüllt derselbe das ganze Gefäfs. Dieser Niederschlag, welcher Thonerdehydrat sehr ähnlich sieht, löst sich nur wenig in kaltem Wasser; aber in siedendem Wasser ist er sehr leicht löslich, und scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung wieder ab. Diese Barytverbindung wird durch Kohlensäure leicht zersetzt. Sie wurde, nachdem sie auf einem Filter bei sorgfältigem Ausschlufs der Luft gewaschen war, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, und ergab dann, im Mittel von zwei Versuchen, 34,92 pC. Baryt.

Eine Lösung der Larixinsäure giebt weder mit basischem noch mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, auch nicht mit salpetersaurem Silberoxyd oder einer ammoniakalischen Lösung dieses Salzes; aber bei dem Kochen einer Larixinsäurelösung mit letzterer Lösung wird das Silber als pulverige Ausscheidung reducirt. Larixinsäure giebt mit Platinchlorid auch beim Erhitzen keinen Niederschlag. Sie enthält keinen Stickstoff. Sie reducirt bei Behandlung mit dem Trommer'schen Reagens das Kupferoxyd nicht. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure, ohne jedoch eine gepaarte Verbindung zu bilden; nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt wurde die Larixinsäure unverändert wieder erhalten. Bei dem Kochen mit einem Gemische von Salzsäure und chlorsaurem Kali wird die Larixinsäure zersetzt, doch ohne Bildung von Chloranil. Bei dem Kochen mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk tritt keine Färbung ein. Sie wird durch Salpetersäure, namentlich beim Erwärmen, leicht angegriffen; salpetrige Dämpfe entwickeln sich und Oxalsäure ist das einzige nicht flüchtige Product. Sie wird auch durch Brom, namentlich beim Er-

wärmen, leicht angegriffen; es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure, und die Larixinsäure wird gänzlich zerstört und zu einem nicht krystallisirbaren Harz. Kupfersalze bringen bei Zusatz zu einer Larixinsäurelösung smaragdgrüne Färbung aber keinen Niederschlag hervor. Manganchlorür bewirkt weder Färbung noch Fällung. Schwefelsaures Eisenoxydul giebt mit Larixinsäurelösung eine bräunlichrothe Färbung, die beim Stehen heller roth und der Farbe von mekonsaurem Eisen ähnlich wird. Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxyd geben eine schöne Purpurfärbung, welche sehr beständig ist und auch beim Verdünnen erhalten bleibt. Die Reactionen mit Eisensalzen sind sehr characteristisch für die Larixinsäure, welche für den Nachweis von Eisensalzen, selbst sehr geringer Mengen derselben, ein vortreffliches Reagens abgiebt; so läfst sich in ziemlich reinem schwefelsaurem Kupferoxyd die Anwesenheit von Eisen leicht durch die eintretende Purpurfärbung nachweisen. Larixinsäure wirkt auf neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul in der Kälte nicht ein, und beim Erhitzen wird kein Quecksilber reducirt.

Die Larixinsäure ist wohl eine dem Lerchenbaum eigenthümliche Substanz; wenigstens habe ich keine Spur von ihr in der Rinde der Pechtanne (*Abies excelsa*) oder der Fichte (*Pinus sylvestris*) finden können. Die Larixinsäure gehört offenbar zu jener kleinen Gruppe von Substanzen, deren einzige bis jetzt bekannten Glieder die Pyrogallussäure und das Brenzcatechin, Gerhardt's Oxyphensäure, sind. Sie ist viel weniger leicht oxydirbar als die Oxyphensäure, welche ihrerseits wieder der Pyrogallussäure an Oxydirbarkeit nachsteht. Die Larixinsäure verflüchtigt sich bei einer viel niedrigeren Temperatur, als jede der beiden anderen Substanzen, von welchen sie auch darin verschieden ist, dafs sie in der Natur fertig gebildet vorkommt und nicht erst durch eine Zerlegung entsteht.

Mit Rücksicht auf die äufserst schwachen, wenn nicht überhaupt zweifelhaften sauren Eigenschaften der s. g. Larixinsäure wäre vielleicht die Bezeichnung Larixin passender; aber in diesem Falle sollte man auch statt Pyrogallussäure Pyrogallin oder Brenzgallin und statt Oxyphensäure Pyrocatechin oder Brenzcatechin sagen, welche letztere Benennung ja auch ursprünglich von Zwenger gegeben war.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Lemberg.

---

8. Directer Beweis für das Zerfallen des Salmiaks in Ammoniak und Chlorwasserstoff bei dem Uebergang in den gasförmigen Zustand;

von *L. Pebal.*

Cannizzaro *) und H. Kopp **) haben, angeregt durch Deville's Untersuchungen über das Zerfallen chemischer Verbindungen in der Wärme, die Aufmerksamkeit der Chemiker neuerdings auf die ungewöhnlichen Condensationen der Dämpfe gewisser Körper gelenkt, welche man aus dem spec. Gewicht dieser Dämpfe folgern zu müssen glaubte, indem sie zugleich diese scheinbaren Anomalien *allgemein*

---

*) Jahresber. f. 1858, 12. Auch: Nota sulle condensazioni di vapore als Anhang einer Schrift von Cannizzaro: Sunto di un corso di filosofia chimica; Pisa, 1858.

**) Diese Annalen CV, 390.

durch die Annahme erklärten, dafs in solchen Fällen der Dampf aus einem Gemenge von *Zersetzungsproducten* der ursprünglichen Substanz bestehe, wie diefs Bineau und Gerhardt für einzelne Verbindungen schon früher gethan hatten. Auch Kekulé *) erklärt die abnormen Condensationen, welche die Beobachtungen der Dampfdichte der dem Salmiak-Typus zugehörenden Substanzen ergaben, aus einem Zerfallen derselben bei höherer Temperatur.

Ein directer Beweis, dafs solche Dämpfe als *Gemenge* verschiedener Substanzen zu betrachten seien, liegt bis jetzt nur dort vor, wo die Gemengtheile des Dampfes aus dem Grunde isolirt werden konnten, weil sich dieselben beim Sinken der Temperatur, wenn auch in geringer Menge, der Wiedervereinigung zur ursprünglichen Substanz entziehen.

Gleiche Condensationsverhältnisse, verbunden mit gleicher *typischer* Zusammensetzung, legen es zwar in einigen Fällen nahe, aus dem erwiesenen Zerfallen des einen Körpers auf ein gleiches Verhalten des zweiten zu schliefsen; dennoch macht ein solcher Schlufs aus der Analogie den directen Beweis keineswegs überflüssig. Um so weniger ist aber dieser Beweis dann entbehrlich, wenn an keiner Substanz vom Typus des in Frage stehenden Körpers eine Zersetzung unter ähnlichen Verhältnissen beobachtet worden ist. Somit dürfte eine Methode willkommen sein, welche den directen Beweis selbst dann ermöglicht, wenn alle sonst als mafsgebend betrachteten Merkmale einer stattgehabten Zersetzung fehlen.

Die Methode, welche ich vorschlage, ist keineswegs neu; nur hat sie zu diesem Zweck noch Niemand angewendet. Bunsen hat gezeigt (gasometrische Methoden), dafs es in Fällen, wo es zweifelhaft erscheint, ob ein gegebenes Gas

---

*) Diese Annalen CVI, 143.

nur aus einem einzigen Gase oder aus einem Gemenge mehrerer besteht, nur zwei Wege giebt, welche zu einer Entscheidung führen können : Absorption und Diffusion. Das ist aber gerade unser Fall, nur mit dem kleinen Unterschiede, dafs Bunsen nur sogenannte eigentliche Gase im Auge gehabt zu haben scheint. Aus nahe liegenden Gründen wird man von der Absorption in diesem Falle schwerlich Gebrauch machen können; dagegen dürften der Natur der Substanzen angepafste Diffusionsversuche nicht leicht den erwarteten Dienst versagen.

Ich habe in dieser Weise zunächst den Beweis für das Zerfallen des Salmiakmoleculs zu führen gesucht. — Wenn der Salmiakdampf wirklich aus Ammoniak und Chlorwasserstoff besteht, so mufs, da Ammoniak voraussichtlich als der minder dichte Körper gegen Wasserstoff schneller diffundirt als der dichtere Chlorwasserstoff, in der Wasserstoffatmosphäre freies Ammoniak, in der Salmiakatmosphäre dagegen freier Chlorwasserstoff auftreten. Der Versuch hat diesen Schlufs vollständig gerechtfertigt.

Die Einrichtung des Apparates ist aus Fig. 5 auf Tafel I ersichtlich. In ein etwa 13^{mm} weites und an dem einen Ende bis auf etwa 2^{mm} verengtes Glasrohr *C* wird ein vorher ausgeglühter, ziemlich dicht schliefsender, etwa 20^{mm} langer Asbestpfropf *c* als Diaphragma eingeschoben. Auf dieses Asbestdiaphragma legt man einige vorher bis zum beginnenden Sublimiren (zur Vermeidung der sauren Reaction; Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 888) erhitzte Salmiakstückchen und steckt das Rohr in das weitere Glasrohr *D*. Man füllt nun beide Röhren durch *a* und *b* mit trockenem Wasserstoff, giebt in das Röhrchen *A* befeuchtetes blaues und in *B* rothes Lackmuspapier und führt den Apparat unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff von unten in den aus Draht angefertigten und so eingerichteten Kohlenkorb, dafs das Glasrohr von

den glühenden Kohlen nicht berührt wird. Den unteren Theil des Apparates schützt man durch eine Pappscheibe *E*. Sobald der Salmiak einigermafsen lebhaft zu sublimiren beginnt, wechseln die Lackmuspapierstreifen die Farben, indem bei *A* Chlorwasserstoff, bei *B* Ammoniak entweicht. Ist dann die ganze Menge des festen Salmiaks in *d* verschwunden, so färbt sich kurz nachher das gebläute Lackmuspapier in *B* wieder roth, weil nun in dem diffundirenden Gasgemenge der Chlorwasserstoff überwiegt.

Ich bin nach mancherlei Aenderungen bei dieser Anordnung des Apparates stehen geblieben, und zwar namentlich defshalb, weil hier Metalle, wie Quecksilber, Platin vermieden und somit der mögliche Einwurf, dafs bei der Zersetzung chemische oder katalytische Kräfte im Spiele sein könnten, beseitigt ist. Der Versuch ist so leicht und sicher ausführbar, dafs er sich gut als Collegienexperiment eignet. Herr Stud. A. Buchelt, welcher mir bei den vorstehenden Versuchen behülflich war, ist beschäftigt, auf ähnliche Weise andere Dämpfe von zweifelhafter Constitution zu untersuchen.

Neue Bildungsweise einiger Kohlenwasserstoffe;

von *A. Wurtz* *).

Man weifs, wie zahlreich und wie wichtig die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff sind, welche Verbindungen, wie diefs so oft seit Laurent ausgesprochen worden

*) Compt. rend. LIV, 387.

ist, den Ausgangspunkt für alle organische Verbindungen abgeben. Jene Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff sind unter einander verschieden nach dem Zahlenverhältnifs der zusammengetretenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, und nach der Anzahl dieser Atome, welche in beträchtlicher Menge sich zu einem Molecul der Verbindung zusammenhäufen können. Die Ursache dieser Zusammenhäufung liegt ohne Zweifel in der mehratomigen Natur des Kohlenstoffs, dessen Verwandtschaften sich theilweise durch die Aneinanderlagerung seiner eigenen Atome und theilweise durch die Vereinigung mit dem einatomigen Wasserstoff sättigen. Doch ist diefs nur eine theoretische Vorstellung, und die experimentale Forschung hat bisher Nichts über die Beziehungen kennen gelehrt, welche zwischen den einfachsten Kohlenwasserstoffen einerseits und den complicirtesten andererseits existiren mögen; ich mufs jedoch in dieser Hinsicht erinnern, dafs Butlerow *) Aethylen $\mathrm{C_2H_4}$ durch Verdoppelung von Methylen $\mathrm{CH_2}$ erhielt, welcher letztere Kohlenwasserstoff im freien Zustand nicht existiren zu können scheint.

Ich habe einige Versuche angestellt in der Absicht, die eben besprochene theoretische Frage mehr aufzuhellen. Ich verfuhr in folgender Weise. Zinkäthyl $\mathrm{(C_2H_5)_2Zn}$ und Jodallyl $\mathrm{C_2H_5J}$ wurden im Verhältnifs von 1 Mol. des ersteren und 2 Mol. des letzteren gemischt, und dieses Gemische in Glasröhren eingeschmolzen, in welchen es nur einen kleinen Theil des Raums erfüllte. Bei dem Erwärmen dieser Röhren im Wasserbad sieht man eine sehr lebhafte Einwirkung eintreten; Gase entwickeln sich und sammeln sich in den Röhren an, deren Wandungen sich mit einer krystallinischen Masse von Jodzink bedecken. Nach dem Erkalten umgiebt man die

*) Diese Annalen CXX, 356. *D. R.*

Röhren mit Eis und läfst sie an ihrer Spitze, durch Erweichen derselben mittelst der Löthrohrflamme, sich öffnen. Es entweicht hierbei eine beträchtliche Menge Gas, und als Rückstand in den Röhren bleibt Jodzink, das mit einer Flüssigkeit durchtränkt ist. Man isolirt den gröfsten Theil der Flüssigkeit durch Abdestilliren im Wasserbad. Das Product läfst man während einiger Tage in Glasröhren eingeschmolzen mit Kalium in der Wärme in Berührung, welches das Jod des unzersetzt gebliebenen Jodallyls entzieht. Man unterwirft alsdann die Flüssigkeit der fractionirten Destillation und scheidet auf diese Weise drei Kohlenwasserstoffe : Amylwasserstoff, Amylen und Allyl. Der letztere Kohlenwasserstoff, welcher bei 59° siedet und der von Berthelot entdeckt worden ist *), ist der der Menge nach vorwaltende; man erkennt ihn leicht daran, dafs er mit Brom eine starre Verbindung bildet; man kann ihn ziemlich leicht von den zwei erstgenannten Kohlenwasserstoffen trennen, deren Siedepunkt niedriger liegt. In der That beginnt der flüchtigste Theil des Productes bei 25° zu sieden, und wenn man das zwischen 25 und 32° Uebergehende besonders aufsammelt, so erhält man vorzugsweise Amylwasserstoff. Zwischen 32 und 39° geht vorzugsweise Amylen über, welchem aber noch Amylwasserstoff beigemischt ist, wie die Analyse dieser Flüssigkeit erkennen liefs; gefunden wurden 83,8 pC. C und 15,2 H, während sich nach der Formel C_5H_{10} 85,7 pC. C und 14,3 pC. H, nach der Formel C_5H_{12} 83,4 pC. C und 16,6 H berechnen; die Dampfdichte dieses Products wurde = 2,4 gefunden, während sie sich für das Amylen zu 2,44 berechnet. Man sieht leicht ein, dafs es unmöglich ist, den bei 30° siedenden Amylwasserstoff von dem bei 35° siedenden Amylen durch fractionirte Destillation zu trennen. Ich

*) Diese Annalen C, 361. *D. R.*

behandelte den Theil der gemischten Flüssigkeit, welcher nicht zur Analyse verwendet war, mit Brom; das Brom verband sich energisch mit dem Amylen, und bei der Destillation der schwach roth gefärbten Flüssigkeit ging der unangegriffene Amylwasserstoff bei niedriger Temperatur und das Bromamylen gegen 175° über.

Die Bildung dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe *) läfst sich leicht erklären. Das Amylen entsteht durch das Zusammentreten der Elemente des Aethyls und des Allyls :

$$\underset{\text{Radical Aethyl}}{C_2H_5} + \underset{\text{Radical Allyl}}{C_3H_5} = \underset{\text{Amylen.}}{C_5H_{10}}$$

Das hierbei gebildete Amylen wäre somit eine Art gemischten Radicals, Aethyl-Allyl, analog den s. g. gemischten Radicalen welche ich vor einigen Jahren kennen lehrte. Es bildet sich nur in geringer Menge, und diefs begreift sich, da bei der Zersetzung des Zinkäthyls $(C_2H_5)_2Zn$ nicht das einfache Radical Aethyl C_2H_5, wie es im Alkohol oder im Chloräthyl enthalten ist, sondern das verdoppelte oder freie Aethyl $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ in Freiheit gesetzt wird, welches sich erst spalten mufs um mit dem Allyl C_3H_5 in Verbindung zu treten. — Was den Amylwasserstoff betrifft, so kann er sich bilden gemäfs der Gleichung :

$$(C_2H_5)_2Zn + \underset{\text{Jodallyl}}{2\,C_3H_5J} = ZnJ_2 + \underset{\text{Amylwasserstoff}}{C_5H_{12}} + \underset{\text{Allylen}}{C_3H_4} + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}.$$

---

*) Berthelot (Compt. rend. LIV, 568) erörtert, dafs der von Wurtz als Amylwasserstoff betrachtete Kohlenwasserstoff C_5H_{12} wohl nur mit dem Amylwasserstoff isomer und richtiger als Aethylpropyl zu betrachten sei, und der Kohlenwasserstoff C_5H_{10} nicht als identisch sondern nur als isomer mit dem Amylen, nämlich als Aethylallyl. Wurtz (Compt. rend. LIV, 612) verschiebt die Discussion dieser Fragen bis zur Beendigung seiner weiteren Versuche. *D. R.*

Es liefs sich in der That nachweisen, dafs das bei diesem Vorgang sich bildende Gasgemische 21 pC. eines Gases enthält, welches durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirbar ist, was auf die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n-2} hinweist, und dafs der Rückstand mehr als 50 pC. von einem durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Gas enthält, was die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} anzeigt.

Es sind diefs indessen nicht die einzigen Kohlenwasserstoffe, welche bei dem von mir untersuchten sehr complicirten Vorgange entstehen. Was nach dem Abdestilliren des Productes dieses Vorgangs im Wasserbad dem Jodzink beigemengt bleibt, enthält Kohlenwasserstoffe, welche bei hoher Temperatur sieden. Sie wurden in der Art isolirt, dafs der Rückstand mit Wasser versetzt, das ölartige Product mit Natrium in geschlossenen Gefäfsen erhitzt und dann das Ganze der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Das Thermometer stieg bis über 200°. Gegen 160° ging ein Kohlenwasserstoff über, welcher 85,5 pC. C und 13,6 pC. H enthielt und somit nahezu die Zusammensetzung des Paramylens oder Diamylens (B a l a r d) besafs, welcher Kohlenwasserstoff sich hierbei gemäfs der Gleichung :

$$(C_2H_5)_2Zn + 2\{C_3H_5J = C_{10}H_{20} + ZnJ_2$$

bilden konnte.

Man begreift übrigens, dafs Einwirkungen der eben beschriebenen Art auf die Isomerie bezügliche Fragen sich erheben lassen, deren experimentale Untersuchung von hohem Interesse wäre. So kann man fragen, ob wohl das Aethylallyl $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}$ mit der Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_7 \end{matrix}$ identisch oder nur isomer sein möge. Unglücklicherweise dürften Versuche über diesen Gegenstand schwierig, um nicht zu sagen unmöglich

auszuführen sein, da man höhere Homologe des Jodallyls nicht kennt.

Ich versuchte die Jodverbindungen durch Bromverbindungen zu ersetzen; aber als ich Zinkäthyl mit Bromallyl während mehrerer Tage auf 120° erhitzte, konnte ich keine Einwirkung wahrnehmen.

Die Bromverbindung C_5H_9Br (gebromtes Amylen) greift das Zinkäthyl nur mit der äufsersten Schwierigkeit an. Nachdem ich beide Substanzen 96 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt hatte, erhielt ich nur eine wenig beträchtliche Abscheidung von Bromzink; bei dem Oeffnen der Glasröhre entwickelte sich Gas, und bei der Destillation der Flüssigkeit erhielt ich nur wenige Tropfen eines bei 60 bis 100° siedenden Productes; nach der Rectification über Kalium war der Siedepunkt erheblich niedriger, und Alles ging unterhalb 45° über. Es war somit wahrscheinlich wieder gebildetes Amylen, welches gemäfs der Gleichung :

$$(C_2H_5)_2Zn + 2\,C_5H_9Br = 2\,C_5H_{10} + 2\,C_2H_4 + ZnBr_2$$

entstanden war.

Ich untersuche jetzt die Einwirkung der Bromverbindung C_5H_9Br auf Natriumäthyl, welches unter diesen Umständen leichter angegriffen wird als Zinkäthyl.

Neue Untersuchungen über die Bildung der Kohlenwasserstoffe;

von *M. Berthelot* *).

Ich habe vor 5 Jahren Versuche veröffentlicht, wie sich die einfachsten Kohlenwasserstoffe und die Alkohole syn-

*) Aus Compt. rend. LIV, 515.

thetisch, aus den Elementen, bilden lassen*). Ich habe für die Erreichung dieses Zieles sichere Methoden angegeben. Da es mir indessen schien, dafs die Einfachheit der Resultate etwas zu wünschen übrig lasse, so habe ich neue Untersuchungen angestellt, um die regelmäfsige Verkettung dieser Bildungsweisen noch besser darzulegen.

Ich darf zunächst an einige bereits festgestellte Thatsachen erinnern, um den progressiven Gang der Verbindungen darzulegen.

1) Kohlenstoff und Sauerstoff vereinigen sich zu Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser :

$$C_2 + O_2 = C_2O_2 ; \qquad H_2 + O_2 = H_2O_2.$$

2) Kohlenoxyd und Wasser vereinigen sich zu Ameisensäure :

$$C_2O_2 + H_2O_2 = C_2H_2O_4.$$

3) Die Ameisensäure (als ameisensaurer Baryt) wandelt sich zu Sumpfgas, Wasser und Kohlensäure um, entsprechend einer einfachen Gleichung, welche der für die Umwandlung der Essigsäure zu Aceton analog ist :

$$4\,C_2H_2O_4 = C_2H_4 + 2\,H_2O_2 + 3\,C_2O_4.$$

Hier greifen meine neuen Versuche ein.

4) Reines Sumpfgas erleidet bei Einwirkung der Hitze oder viel besser bei der Einwirkung des Funkens eines kräftigen Inductionsapparats eine merkwürdige Umwandlung. Während eine gewisse Menge des Gases in seine Elemente zerlegt wird, verdichtet sich ein anderer und zwar sehr beträchtlicher Theil zu einem zusammengesetzteren Kohlenwasserstoff, dem Acetylen :

$$\underset{\text{Sumpfgas}}{2\,C_2H_4} = \underset{\text{Acetylen.}}{C_4H_2} + H_6.$$

---

*) Vgl. diese Annalen C, 122 und CVIII, 188. *D. R.*

Es ist leicht, auf diese Art grofse Mengen reines Acetylen zu erhalten, indem man es aus der mit dem Rohproduct dieser Einwirkung dargestellten Kupferverbindung wieder abscheidet.

Um diese Resultate, so weit sie die Bildung des Acetylens aus seinen Elementen betreffen, noch entscheidender sein zu lassen, habe ich das Acetylen aus solchem Sumpfgas dargestellt, das aus Ameisensäure, d. i. aus Wasser und Kohlenoxyd, erhalten war. In der That liefert auch solches, vorher in Brom und in Kali gewaschenes Sumpfgas Acetylen; dieses Resultat liefs sich leicht voraussehen, aber es schien mir doch nützlich es zu constatiren und meine ersten Versuche dadurch zu bestätigen.

5) Das auf diese Art erhaltene Acetylen giebt den Ausgangspunkt für neue Bildungsweisen ab : ich habe früher *) bereits gezeigt, dafs sich das Acetylen leicht durch einfache Addition von Wasserstoff zu ölbildendem Gas umwandeln läfst :

$$\underset{\text{Acetylen}}{C_4H_2} + H_2 = \underset{\text{ölbild. Gas.}}{C_4H_4}$$

Es ist diefs eins der deutlichsten Beispiele von Fixation des Wasserstoffs auf eine organische Substanz. Man bewirkt dieselbe, indem man wässeriges Ammoniak auf Zink bei Gegenwart der Acetylen-Kupferverbindung einwirken läfst. — Ich gebe hier noch einige neue Einzelnheiten bezüglich der Analyse der Producte dieser Einwirkung. Diese Producte sind Wasserstoff, ölbildendes Gas und etwas unverändert gebliebenes Acetylen. Das nun anzugebende analytische Verfahren ist ein wesentlich qualitatives. Es gestattet, jeden Bestandtheil des Gasgemisches in Natur zu isoliren; es scheint mir um so nützlicher, mein Verfahren kennen zu lehren, als die Analyse eines ähnlichen Gasgemisches noch neuerdings

*) Diese Annalen CXVI, 116. *D. R.*

zu erheblichen Irrthümern Anlafs gegeben zu haben scheint. Man behandelt das Gasgemische mit ammoniakalischem Kupferchlorür, welches gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n-2}$, wie das Acetylen, und $C_{2n}H_{2n}$, wie das ölbildende Gas, aufnimmt; aber das Acetylen bildet eine Verbindung, die unlöslich ist und bei dem Kochen der Flüssigkeit nicht zerstört wird, und sich auf Grund dieser beiden Eigenschaften abscheiden läfst, während das ölbildende Gas einfach in Lösung geht und durch Kochen der Flüssigkeit sich im reinen Zustande wieder abscheiden läfst; man erhält es auf diese Art isolirt, wascht es mit verdünnter Schwefelsäure um es von ammoniakalischen Dämpfen zu befreien, und unterwirft es dann der eudiometrischen Analyse.

6) Das aus dem Acetylen C_4H_2 dargestellte ölbildende Gas C_4H_4 kann seinerseits mit noch mehr Wasserstoff verbunden und zu Aceten C_4H_6 umgewandelt werden :

$$\underset{\text{ölbild. Gas}}{C_4H_4} + H_2 = \underset{\text{Aceten.}}{C_4H_6}$$

Es läfst sich diefs nach einem allgemeinen Verfahren ausführen, welches ich vor 5 Jahren veröffentlicht habe und das seitdem mehr wie eine Anwendung gefunden hat. Es besteht darin, mit dem ölbildenden Gas Brom zur Bildung der Verbindung $C_4H_4Br_2$ zu vereinigen und dann das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen. Diese umgekehrte Substitution geht sehr glatt bei Anwendung von Jodkalium und Wasser, ohne Beihülfe eines anderen Agens, vor sich. Ich darf daran erinnern, dafs diese Thatsache und die Reduction des Glycerins mittelst Jodphosphor die ersten Beispiele der Anwendung der Jodverbindungen als Reductionsmittel abgaben; man weifs, wie fruchtbar dieses in der letzten Zeit verallgemeinerte Verfahren geworden ist. Unter anderen Resultaten, welche ich damit erzielen konnte, will ich hier nur Eins erwähnen : die

vollständige Desoxydation des Glycerins $C_6H_8O_6$ und seine Umwandlung zu dem Kohlenwasserstoff C_6H_8.

Aber auf die progressive Construction der Kohlenwasserstoffe zurückzukommen :

7) Das Sumpfgas giebt bei Einwirkung auf Kohlenoxydgas Propylen, gemäfs der von mir schon früher angegebenen Reaction :

$$\underset{\text{Sumpfgas}}{2\,C_2H_4} + C_2O_2 = \underset{\text{Propylen.}}{C_6H_6} + H_2O_2.$$

8) Dasselbe Sumpfgas giebt, wenn in eine Röhre von böhmischem Glas eingeschmolzen und darin so stark, dafs das Glas zu erweichen beginnt, erhitzt, eine kleine Menge Naphtalin; der gröfsere Theil des Gases bleibt unverändert. Die Bildung des Naphtalins aus Sumpfgas läfst sich erklären nach der Gleichung :

$$10\,C_2H_4 = C_{20}H_8 + H_{32};$$

sie erinnert an die Bildung des Julin'schen Chlorkohlenstoffs $C_{20}Cl_{10}$ aus dem Chlorkohlenstoff C_2Cl_4.

Man kann also bilden :

Aus den Elementen das Kohlenoxyd und das Wasser;
Aus den letzteren Körpern die Ameisensäure;
Aus der Ameisensäure das Sumpfgas . . . . C_2H_4,
aus dem Sumpfgas das Acetylen . . . . C_4H_2,
und dann weiter ölbildendes Gas . . . . C_4H_4,
und Aceten . . . . C_4H_6,
aus Sumpfgas und Kohlenoxyd das Propylen . . . . C_6H_6,
und endlich aus dem Sumpfgas auch Naphtalin . . . $C_{20}H_8$.

Alle diese Bildungen beruhen auf einer regelmäfsigen Folge einfacher Reactionen, welche erst zwischen den Elementen, dann bei den Kohlenwasserstoffen stattfinden. Sie zeigen, wie sich stufenweise und direct Kohlenwasserstoffe von immer complicirterem Zusammensetzungsverhältnifs aus einfacher zusammengesetzten hervorbringen lassen.

Neben diesem Verfahren, welches sich auf die progressive Condensation des Kohlenwasserstoffmoleculs gründet, will ich noch an das Verfahren der gleichzeitigen Condensationen erinnern, dessen Anwendungen ich früher dargelegt habe: bei der trocknen Destillation der ameisensauren, der essigsauren Salze und analoger Substanzen scheidet sich dasselbe Kohlenwasserstoffmolecul C_2H_2 gleichzeitig in verschiedenen Condensationen ab, so als

$(C_2H_2)_2$	$(C_2H_2)_3$	$(C_2H_2)_4$	$(C_2H_2)_5$
ölbild. Gas	Propylen	Butylen	Amylen.

Die Constitution der hauptsächlichsten unter diesen Kohlenwasserstoffen ist durch die Bildung der entsprechenden Alkohole verificirt worden.

Die angegebenen Verfahrungsweisen sind bis jetzt die einzigen erfahrungsmäfsig festgestellten, nach welchen man von den Elementen zu Kohlenwasserstoffen, erst zu einfacheren und dann stufenweise zu höheren, übergehen kann. Man wird ohne Zweifel noch neue analoge, und vielleicht noch regelmäfsiger verlaufende Verfahren entdecken, aber die in dieser Richtung zu machenden Fortschritte werden wohl auf dieselben allgemeinen Principien der progressiven und der gleichzeitigen Condensationen gegründet sein.

Directe Synthese des Acetylens aus Kohlenstoff und Wasserstoff;

nach *Demselben**).

Berthelot hat mit Erfolg versucht, das Acetylen direct aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammenzusetzen. Zu diesen

---

*) Im Auszug aus Compt. rend. LIV, 640.

Versuchen wendete er die in Gasretorten sich absetzende sehr dichte Kohle an, welche er noch in der Art reinigte, dafs er sie während einiger Zeit an der Luft, dann $1^1/_2$ Stunden lang in einem Strome von Chlorgas glühte. Als solche Kohle in einem Porcellanrohr in einem Strome von Wasserstoffgas selbst bis zum Schmelzen des Porcellans erhitzt wurde, bildete sich kein Acetylen. Auch der zwischen solcher Kohle in Wasserstoffgas überspringende Inductionsfunken bewirkte nicht die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs. Aber unter dem Einflusse des electrischen Flammenbogens, welchen man zwischen Spitzen gereinigter Kohle in einem Strome von reinem Wasserstoffgas hervorbringt, erfolgt Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff und Bildung von Acetylen, welches letztere sich durch Einleiten des Gases in ammoniakalische Kupferchlorürlösung in Form der rothen Kupferverbindung abscheiden und daraus mittelst Salzsäure im reinen Zustand wieder entwickeln läfst. Die Identität des so dargestellten gasförmigen Kohlenwasserstoffs mit Acetylen hat Berthelot durch die Analyse dargethan*).

*) Berthelot bespricht noch eine vor mehreren Jahren von Morren (Compt. rend. XLVIII, 342) ohne nähere Angabe des Verfahrens oder Beweisführung gemachte Angabe, dafs bei dem Ueberspringen der Funken eines Inductions-Apparates zwischen Kohlespitzen in Wasserstoffgas sich ein Kohlenwasserstoff bilde. Morren hat dann über sein Versuchsverfahren und die Art, wie er auf die Bildung eines Kohlenwasserstoffs schlofs, einige Mittheilungen in Compt. rend. LIV, 733 gemacht, und Berthelot in Compt. rend. LIV, 1043 Bemerkungen dazu veröffentlicht, aus welchen letzteren hervorzuheben ist, dafs Berthelot Morren's Angabe, Kohlenstoff und Stickstoff vereinigen sich unter dem Einflufs electrischer Funken direct zu Cyan, bei Anwendung ganz reiner Kohle nicht bestätigt fand. *D. R.*

Weitere Untersuchungen über das Acetylen;

von *Demselben.*

Berthelot*) hat seine Versuche darüber, dafs Kohlenstoff unter der Einwirkung des electrischen Flammenbogens sich mit Wasserstoffgas direct zu Acetylen vereinigt**), fortgesetzt, namentlich mit Rücksicht darauf, wie verschiedene Arten Kohle, zwischen welchen man den Flammenbogen in Wasserstoffgas hervorbringt, bezüglich der Bildung von Acetylen wirken. Er fand, dafs Holzkohle weniger Acetylen giebt, als die bei den ersten Versuchen angewendete s. g. Gaskohle, und schreibt diefs dem Umstand zu, dafs die erstere Kohle wegen ihrer geringeren Dichte sich in dem Gasstrom wohl nur schwieriger so stark erhitzen lasse, wie die compacte Gaskohle. Natürlicher Graphit liefs aber Acetylen nahezu in derselben Menge sich bilden, wie Gaskohle. Auch die bei diesen Versuchen angewendeten Kohlearten waren durch längeres heftigstes Glühen in trockenem Chlorgas gereinigt.

In neuerdings angestellten Versuchen***) fand Berthelot auch bestätigt, dafs gereinigte Kohle, wenn man zwischen zwei Stücken derselben in Wasserstoffgas einen Strom von Inductionsfunken mittelst eines kräftigen Ruhmkorff'schen Apparats auf kürzere oder weitere Distanz überspringen läfst, kein Acetylen bildet. Wenn auch ungereinigte Kohle aus Gasretorten unter diesen Umständen eine Spur Acetylen zu bilden schien, betrachtet er es doch als feststehend, dafs die Vereinigung von freiem Kohlenstoff und freiem Wasserstoff zu Acetylen, welche unter dem Einflufs des electrischen Flam-

---

*) Compt. rend. LIV, 1042.

**) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz.

***) Compt. rend. LIV, 1071.

menbogens vor sich geht, durch Inductionsfunken nicht bewirkt wird.

Berthelot theilt ferner*) folgende Resultate seiner Untersuchungen über das Acetylen mit.

Das Acetylen wird durch den Inductionsfunken unter Ausscheidung von Kohle zersetzt. Mit Chlor gemischt kann es unter Ausscheidung von Kohle detoniren ($C_4H_2 + Cl_2 = C_4 + 2HCl$), oder aber auch sich mit dem Chlor nach gleichen Volumen zu einer dem Oel der holländischen Chemiker ähnlichen öligen Verbindung vereinigen ($C_4H_2 + Cl_2 = C_4H_2Cl_2$).

Das Acetylen bildet sich in geringer Menge bei dem Durchleiten von Chlormethyl durch ein nicht bis zum Dunkelrothglühen erhitztes Rohr, oder bei dem Ueberleiten des mit Chlorwasserstoffdämpfen gemischten Kohlenoxyds über rothglühendes Siliciummagnesium. Es scheint sich aber nicht zu bilden bei dem Ueberleiten von Wasserdampf über gereinigte Holzkohle, noch bei der Einwirkung des Inductionsfunkens auf eine Mischung von Wasserstoff- und Kohlenoxydgas, noch bei dem Ueberleiten einer Mischung von Wasserstoff- und Kohlenoxydgas über reines Eisen bei Roth- bis Weifsglühhitze, noch endlich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein vorher stark geglühtes Gemenge von Thonerde und Kohle, unter den Umständen wo sich Chloraluminium bildet. Es bildet sich im Allgemeinen immer bei dem Durchleiten einer organischen Substanz durch ein rothglühendes Rohr; aber es entsteht gewöhnlich nicht, wenn ein Salz einer organischen Säure oder eine andere organische Verbindung nur der trockenen Destillation in einer Retorte unterworfen wird.

---

*) Compt. rend. LIV, 1044.

Berthelot giebt noch Folgendes an über den Niederschlag, welcher sich bei Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür oder auch von schwefligsaurem Kupferoxydul bildet. Diese Verbindung läfst sich auch darstellen mittelst einer Lösung von Kupferchlorür in wässerigem Chlorkalium; bringt man diese Lösung zu in einer Glocke enthaltenem Acetylengas, so beginnt die Bildung der Kupferverbindung, hört aber auch fast sofort wieder auf; bei Zusatz von etwas Kali geht die Bildung der Kupferverbindung nun sehr leicht vor sich; dieselbe ist, auch auf diese Art dargestellt, detonirend. Es kann diese Verbindung frei von Chlor und von Stickstoff, aber nicht von Sauerstoff, erhalten werden; sie zeigt wechselnde Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_4Cu_2H + nCu_2O$ ausdrückbar zu sein scheint. Auf der Anwesenheit von Sauerstoff scheint die Explodirbarkeit dieser Substanz zu beruhen; die Detonation erfolgt beim Erwärmen bis gegen 120°, und es treten dabei Wasser, Kupfer, Kohlenstoff und Kohlensäure, welcher etwas Kohlenoxyd beigemischt ist, auf.

Untersuchungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

9. Ueber die Sulfochlorbenzoësäure;

von Dr. *Robert Otto.*

Die Leichtigkeit, mit welcher man im Stande ist, die Benzoësäure in jeder beliebigen Menge durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium in die Monochlorbenzoë-

säure überzuführen, hat mich veranlafst, aus dieser die Sulfosäure darzustellen, um sie einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Man erhält die Sulfochlorbenzoësäure auf folgendem Wege. Die bei 100° getrocknete und zerriebene Chlorbenzoësäure wird in einem geräumigen Kolben, ohne abzukühlen, so lange mit Schwefelsäureanhydrid behandelt, bis sie in eine bräunliche dickflüssige Masse umgewandelt ist. Tropft man diese in Wasser, so scheidet sich der gröfste Theil der Chlorbenzoësäure in unzersetztem Zustande wieder ab, selbst wenn man sie vorher im Wasserbade längere Zeit erhitzt hat. Setzt man jedoch etwas gewöhnliche Schwefelsäure hinzu und erwärmt nur einige Zeit gelinde, so findet beim Eingiefsen in Wasser bald keine Ausscheidung mehr statt. Am zweckmäfsigsten ist es, nur so lange zu erhitzen, dafs beim Verdünnen mit Wasser noch ein kleiner Theil unzersetzter Säure abgeschieden wird; denn erhitzt man zu lange, so resultiren Gemische von Sulfo- und Bisulfosäure (siehe unten S. 228). Es scheint, als ob die gewöhnliche Schwefelsäure dadurch, dafs sie den Siedepunkt des Gemisches erhöht, die Bildung der Sulfosäure begünstigt.

Die mit Wasser verdünnte Lösung wird 24 Stunden zur völligen Abscheidung der unzersetzten Chlorbenzoësäure an einen kühlen Ort gestellt, das Filtrat mit kohlensaurem Blei gesättigt und die vom schwefelsauren Blei getrennte Flüssigkeit bis zur genügenden Concentration eingedampft. Nach 12 Stunden ist der gröfste Theil des entstandenen neutralen sulfochlorbenzoësauren Blei's in langen, schneeweifsen, seideglänzenden Nadeln angeschossen, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht in völlig reinem Zustande erhalten werden können, *A*. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentrirung noch einen kleinen Theil desselben Salzes, dann weniger deutliche, körnige oder rindenförmige,

aus mikroscopischen Nadeln bestehende Salze, Gemenge des vorigen Salzes mit etwas saurem Salze und einem Salze von anderem Wassergehalte, *B*; endlich bleibt ein gelblicher Syrup zurück, der in keinerlei Weise zur Krystallisation gebracht werden kann, *C*.

Sulfochlorbenzoësäure. — Man erhält sie durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt aus ihrer im Wasserbade eingedampften wässerigen Lösung in langen weifsen Nadeln mit Krystallwasser; war die Lösung sehr concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten vollständig zu einer strahlig-krystallinischen Masse. In Alkohol, Aether und Wasser ist sie leicht löslich. Bei 120° getrocknet zieht sie beim Liegen an der Luft schnell Feuchtigkeit an. Sie verträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden. Mit Kalium und Natrium bildet sie leicht lösliche Salze; schwerer löslich sind die Calcium- und Baryumsalze, noch unlöslicher die Bleisalze. Alle ertragen eine hohe Temperatur ohne zersetzt zu werden. In einem Gemische von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich allmälig ohne bemerkbare Gasentwickelung. Längeres Stehen der Flüssigkeit oder Verdünnung mit Wasser bewirkt keine Ausscheidung der Nitroverbindung. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Kali, zieht die im Wasserbade eingetrocknete Masse mit absolutem Alkohol aus, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung das Kaliumsalz der Nitroverbindung in kleinen körnigen gelben Krystallen. Die Lösung desselben giebt mit salpetersaurem Silber einen schweren weifsen Niederschlag, der sich am Lichte schnell dunkel färbt.

Kaliumsalze. — Das neutrale Kaliumsalz, dargestellt durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kalium, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen weifsen Nadeln, mit 3 Moleculen Krystallwasser, welche es theilweise

schon beim Liegen an der Luft, vollständig bei 120° verliert. In Alkohol und Wasser ist es leicht löslich.

I. 0,3540 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,1920 K_2SO_4 = 0,0860 K.

II. 0,4070 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0532 H_2O.

III. 0,5980 Grm. längere Zeit der Luft ausgesetztes Salz verloren bei 120° 0,050 H_2O.

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
$C_7H_3K_2ClSO_5$	24,96 K	24,31	—	—
$3\,H_2O$	14,73 H_2O	—	13,02	8,36.

Das saure Kaliumsalz, erhalten durch Neutralisation einer Lösung der Säure zur Hälfte mit kohlensaurem Kalium, schiefst aus alkoholischer Lösung in kleinen concentrisch gruppirten weifsen Nadeln an, welche in Alkohol und Wasser etwas schwerer löslich sind, als das neutrale Salz. Es enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die es bei 120° vollständig, theilweise schon durch Verwitterung an der Luft verliert.

I. 0,2670 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,0845 SK_2O_4 = 0,0378 K.

II. 0,3660 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0,0325 SBa_2O_4 = 0,0446 S.

III. 0,2645 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0210 H_2O.

IV. 0,3940 Grm. Salz nach längerem Liegen an der Luft 0,0280 H_2O.

V. 0,2860 Grm. Salz noch länger der Luft ausgesetzt 0,0200 H_2O.

	Theorie	Versuch				
		I.	II.	III.	IV.	V.
$C_7H_4KClSO_5$	14,20 K	14,19	—	—	—	—
	11,66 S	—	11,90	—	—	—
$1^1/_2H_2O$	8,96 H_2O	—	—	7,93	7,10	6,99.

Saures Calciumsalz. — Ich erhielt dieses Salz zufällig beim Auflösen der rohen Sulfochlorbenzoësäure in kaltem Wasser, wo es als weifses Krystallmehl zurückblieb. Aus kochendem verdünntem Weingeist umkrystallisirt stellt es schöne grofse, dem Kupfervitriol ähnliche solide Krystalle dar,

welche ihr Krystallwasser, $1^1/_2$ Mol., bei 120° verloren und dabei porcellanartig undurchsichtig wurden.

I. 0,1570 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,0420 SCa_2O_4 = 0,0123 Ca.

II. 1,0945 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° getrocknet 0,1115 H_2O.

III. 0,1715 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° getrocknet 0,1180 H_2O.

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
$C_7H_4CaClSO_5$	7,82 Ca	7,86	—	—
$1^1/_2 H_2O$	9,55 H_2O	—	10,18	10,07.

Baryumsalze. — Das neutrale Baryumsalz, durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen undeutlichen rindenförmigen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser, welche es bei 120° verliert.

I. 0,2240 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,140 SBa_2O_4 = 0,0823 Ba.

II. 0,2440 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,020 H_2O.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
$C_7H_3Ba_2ClSO_5$	36,87 Ba	36,77	—
2 H_2O	8,83 H_2O	—	8,19.

Das saure Baryumsalz wurde durch Neutralisation der Säure zur Hälfte dargestellt. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man es in soliden, wohl ausgebildeten Krystallen. Wird sie im Wasserbade eingedampft und läfst man sie bei einer gewissen Concentration erkalten, so krystallisirt es in schönen, wawellitähnlichen Krystallen. Concentrirt man über diesen Punkt hinaus, so bleibt die Lösung oft tagelang syrupförmig; erst nach und nach erstarrt sie zu einer körnig-krystallinischen Masse. Alle drei Formen enthalten 2 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 120° verlieren.

Solide Krystalle :

I. 0,6470 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,2480 SBa_2O_4 = 0,1453 Ba.

II. 0,2090 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,081 SBa_2O_4 = 0,0476 Ba.

a. 0,7230 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° getrocknet 0,076 H_2O.

Wawellitähnliche Krystalle :

III. 0,3805 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,1430 SBa_2O_4 = 0,0840 Ba.

b. 0,7010 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° getrocknet 0,0735 H_2O.

c. 0,5535 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° getrocknet 0,0590 H_2O.

Körnige Krystalle :

IV. 0,4770 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4775 CO_2 = 0,1302 C und 0,0655 H_2O = 0,0072 H.

V. 0,4860 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,1530 CBa_2O_3 = 0,1064 Ba.

d. 0,5670 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0785 H_2O.

VI. 0,3300 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,1240 SBa_2O_4 = 0,0729 Ba.

$C_7H_4BaClSO_5$			Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_7	84	27,63	—	—	—	27,30	—	—
H_4	4	1,31	—	—	—	1,52	—	—
Ba	68,5	22,53	22,45	22,78	22,09	—	21,89	22,09
Cl	35,5	11,68	—	—	—	—	—	—
S	32	10,53	—	—	—	—	—	—
O_5	80	26,32	—	—	—	—	—	—
	304	100,00.						

		a.	b.	c.	d.
$C_7H_4BaClSO_5 + 2H_2O$ =	10,59 H_2O.	10,51	10,48	10,65	10,03 pC. H_2O.

Bleisalze. Neutrales. — Dasselbe bildet, wie schon erwähnt, bei langsamer Krystallisation aus verdünnter Lösung schöne lange concentrisch gruppirte seideglänzende Nadeln. In

kaltem Wasser ist es schwer löslich, in kochendem löst es sich in reichlicher Menge. Die heifs gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten vollständig zu einem Haufwerke feiner in einander gewachsener Nadeln. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser, die es bei 140⁰ verliert. Bei 100⁰ kann es ohne Verlust getrocknet werden.

Bei 140⁰ getrocknet.

I. 0,4818 Grm. Salz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3726 $ЄΘ_2$ = 0,0893 Є und 0,047 $H_2Θ$ = 0,0052 H.

II. 0,2690 Grm. Salz gaben mit Kalk geglüht 0,090 AgCl = 0,0222 Cl.

III. 0,2425 Grm. Salz gaben 0,1665 $SPb_2Θ_4$ = 0,1139 Pb.

IV. 0,3200 Grm. Salz gaben 0,2285 $SPb_2Θ_4$ = 0,1497 Pb.

V. 0,7875 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140⁰ 0,0795 $H_2Θ$.

VI. 0,7490 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140⁰ 0,0740 $H_2Θ$.

$Є_7H_3ClPb_2SΘ_5$			Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$Є_7$	84	18,98	18,54	—	—	—
H_3	3	0,68	1,08	—	—	—
Cl	35,5	8,02	—	8,27	—	—
Pb_2	208	47,01	—	—	46,97	46,78
S	32	7,23	—	—	—	—
$Θ_5$	80	18,08	—	—	—	—
	442,5	100,00.				

	Versuch	
	V.	VI.
$3 H_2Θ$ = 10,87 pC. $H_2Θ$.	10,09	9,88.

Saures Salz. — Das saure Bleisalz krystallisirt dem vorigen ähnlich in kleinen weifsen, aber weniger schönen Nadeln und ist in Wasser bei weitem leichter löslich.

Kocht man eine wässerige Lösung von Sulfochlorbenzoësäure mit fein geschlämmter Bleiglätte, filtrirt siedend heifs von dem Ungelösten ab, so fällt beim Erkalten der Salzlösung ein schweres weifses Pulver nieder, das in Wasser und Weingeist nur äufserst wenig löslich und wahrscheinlich ein basisches Salz der Sulfochlorbenzoësäure ist.

Das im Eingange (S. 218) unter *B* erwähnte leichter lösliche Bleisalz, das sich aufserdem durch seine Krystallform von dem neutralen Bleisalze unterschied, schien uns ein Gemenge von diesem mit etwas saurem Salze zu sein.

Es wurden beispielsweise für dasselbe gefunden :

18,39 pC. C, 0,83 pC. H, 9,01 pC. Cl, 43,26 pC. Pb, 44,80 pC. Pb, 45,18 pC. Pb,

welche Zahlen von denen des neutralen sulfochlorbenzoësauren Blei's nur wenig differiren. Der Wassergehalt betrug nach zwei Bestimmungen 19,82 und 21,03 pC. H_2O.

Das dritte unter *C* erwähnte syrupförmige Salz war zur Analyse nicht geeignet. Ich habe es mit H_2S zersetzt und aus der freien Säure das saure Baryumsalz dargestellt. Dieses wies sich als ein sulfochlorbenzoësaures Salz aus.

Die bei dem sauren sulfochlorbenzoësauren Baryum sub IV, V, VI angeführten Zahlen sind von demselben erhalten.

Amid. — Dargestellt durch Zersetzung des Chlorürs der Sulfochlorbenzoësäure mit weingeistigem Ammoniak, bildete es nach vielfachem Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle, um ein hartnäckig anhängendes braunes unkrystallisirbares Harz zu entfernen, kleine gelbliche Krystallkörner, die in absolutem Alkohol und Aether leicht löslich sind und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt werden. In unzureichendem Lösungsmittel schmilzt die Verbindung schon bei gelindem Erwärmen. Sie lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen :

0,2075 Grm. über SH_2O_4 getrocknete Substanz gaben 0,2720 CO_2 = 0,07418 C und 0,0525 H_2O = 0,0058 H.

Die Formel $C_7H_3Cl(\overset{\prime\prime}{S}O_2)(NH_2)_2O$ verlangt :

			Versuch
C_7	84	35,82	35,75
H_7	7	2,93	2,81
Cl	35,5	—	—
S	32	—	—
N_2	28	—	—
O_3	48	—	—
	234,5.		

Die Darstellung des Aethers der Sulfochlorbenzoësäure durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Salzsäuregas, Neutralisation der im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung mit kohlensaurem Natrium, Waschen der ausgeschiedenen bräunlichen Krystalle mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem absolutem Alkohol ist mir nicht gelungen. Ich erhielt statt dessen einen Körper, dessen analytische Resultate, wenn man von einer wahrscheinlich fehlerhaften Wasserbestimmung absieht, auf die Formel $C_8H_7ClSO_6$ pafsten, die sich durch ein plus von CH_2O von der Sulfochlorbenzoësäure unterscheidet. Dafs derselbe eine constante Verbindung war, ging daraus hervor, dafs die Producte zweier verschiedener Darstellungen dieselben Zahlen lieferten. Es fehlte mir leider an genügendem Material, um durch Zersetzungsproducte einen Schlufs auf die rationelle Zusammensetzung machen zu können.

Der Körper krystallisirt in blendend-weifsen, kugelig zusammengewachsenen Nadeln, in Alkohol und Wasser leicht löslich, die ihr Krystallwasser bei 100° verlieren und eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen können. In Kalilauge lösen sie sich leicht, eine flüchtige Säure scheint dabei, auch nachdem man längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren erhitzt hat, nicht gebildet zu werden.

Bei 100° getrocknet :

I. 0,270 Grm. gaben 0,3590 $ЄΘ_2$ = 0,0979 Є und 0,0390 $H_2Θ$ = 0,0043 H.

II. 0,238 Grm. gaben 0,3180 $ЄΘ_2$ = 0,0867 Є und 0,0600 $H_2Θ$ = 0,0066 H.

III. 0,1670 Grm. gaben 0,090 AgCl = 0,02226 Cl.

IV. 0,2415 Grm. gaben 0,2090 $SBa_2Θ_4$ = 0,0287 S.

Die Formel $Є_8H_7ClSΘ_6$ verlangt :			Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$Є_8$	96	36,02	36,26	36,44	—	—
H_7	7	2,63	1,66	2,80	—	—
Cl	35,5	13,32	—	—	13,33	—
S	32	12,01	—	—	—	11,88
$Θ_6$	96	36,02	—	—	—	—
	266,5	100,00.				

1) 0,3025 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 210° 0,0245 = 8,09 pC. $H_2Θ$.

2) 0,4395 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0345 = 7,85 pC. $H_2Θ$.

3) 0,6735 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0545 = 8,09 pC. $H_2Θ$.

$1^1/_2$ $H_2Θ$ würden 9,19 pC.; 1 $H_2Θ$ 6,32 pC. erfordern.

Sulfochlorbenzoësäure und Phosphorsuperchlorid; Bichlorbenzoësäure. — Aus der Sulfobenzoësäure entsteht bekanntlich bei der Destillation mit Phosphorsuperchlorid das Chlorür der Monochlorbenzoësäure. In analoger Weise mufste die Sulfochlorbenzoësäure auf dieselbe Weise behandelt das Chlorür der Bichlorbenzoësäure liefern. Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

Mengt man ein Aequivalent bei 150° getrocknete und zerriebene Sulfochlorbenzoësäure mit zwei Aequivalenten Phosphorsuperchlorid in einer kleinen Retorte, so erwärmt sich das Gemisch gelinde und verflüssigt sich fast vollständig. Destillirt man das gebildete Phosphoroxychlorid bei einer 150 bis 160° nicht übersteigenden Temperatur ab und erhitzt dann

schnell so stark als nur möglich, so geht das Chlorür der Bichlorbenzoësäure in schweren gelben Dämpfen über. In der Retorte bleibt eine reichliche Menge einer leichten schwammigen Kohle zurück.

Das Bichlorbenzoylchlorür stellt ein gelbes, dickliches, dem Chlorür der Monochlorbenzoësäure nicht unähnlich eigenthümlich riechendes aromatisches Oel dar, das durch kaltes Wasser kaum, durch Alkalien erst nach längerem Kochen zersetzt wird. Da die Analyse desselben wenig Aussicht auf genaue Resultate darbot, so zersetzte ich meinen ganzen Vorrath mit Kali und schied aus der kalischen Lösung die Bichlorbenzoësäure mit Salzsäure ab.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser lieferte die bei 100° getrocknete Säure folgende Zahlen :

0,1715 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2860 $ЄΘ_2$ = 0,078 Є und 0,0415 $H_2Θ$ = 0,0046 H.

	$Є_7H_4Cl_2Θ_2$		Versuch
$Є_7$	84	43,98	43,69
H_4	4	2,09	2,58
Cl_2	71	37,17	—
$Θ_2$	32	16,76	—
	191	100,00.	

Diese Bichlorbenzoësäure gleicht in ihren physikalischen Eigenschaften der von uns durch Zersetzung der Bichlorhippursäure (siehe diese Annalen CXXII, 142 ff.) erhaltenen. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, aus heifsem erhält man sie in Form einer lockeren schneeweifsen, aus kleinen Nadeln bestehenden Masse, aus einer ganz verdünnten weingeistigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols in deutlichen, mehrere Linien langen Nadeln. In kochendem Wasser schmilzt sie vor ihrer Lösung nicht, für sich erhitzt bei 170° (uncorrigirt).

Durch Natriumamalgam werden beide Atome Chlor in Form von Salzsäure fortgenommen (siehe Analyse des Baryumsalzes).

Baryumsalz. — Dargestellt durch Neutralisation der Säure mit Barythydrat und Ausfällen des überschüssigen Alkali's mit Kohlensäure, krystallisirt es aus seiner alkoholischen Lösung in Form von kleinen concentrisch gruppirten Nadeln. Der Krystallwassergehalt lag zwischen 1 bis $1^1/_2$ Moleculen.

I. 0,1395 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,0620 $SBa_2\Theta_4$ = 0,0364 Ba.

II. 0,1425 Grm. bei 150° getrocknetes Salz mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,064 $SBa_2\Theta_4$ = 0,0376 Ba. Das Filtrat zwölf Stunden im Wasserbade mit überschüssigem Natriumamalgam behandelt, gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure 0,160 AgCl = 0,0395 Cl.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
$C_7H_3Cl_2Ba\Theta_2$ =	26,49 Ba	26,13	26,41
	27,46 Cl	—	27,77.

0,1945 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° getrocknet 0,0150 $H_2\Theta$ = 7,71 pC.

0,1565 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° getrocknet 0,0130 $H_2\Theta$ = 8,30 pC.

$1^1/_2$ $H_2\Theta$	9,46 pC.
1 $H_2\Theta$	6,51 pC.

Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wurde keine Spur einer krystallisirenden Säure erhalten; als die vom überschüssigen Silber, Kochsalz u. s. w. befreite Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt wurde, schieden sich kleine Oeltröpfchen aus, die ganz entschieden nach Valeriansäure rochen. Schon Kolbe hat (diese Annalen CXVIII, 122) auf das Entstehen von flüchtigen Säuren bei der Behandlung von Chlorsalylsäure mit Natriumamalgam aufmerksam gemacht. Die Menge der entstandenen Säure war zu gering, um ihre Identität mit Valeriansäure nachzuweisen.

Erhitzt man die durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Chlorbenzoësäure erhaltene Masse längere Zeit mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so geht die Zersetzung weiter : es entwickeln sich kleine Bläschen von Kohlenoxyd und resultiren Gemische von Sulfo- und Bisulfosäure.

Die folgende Zusammenstellung der von verschiedenen Krystallisationen erhaltenen Resultate läfst diefs deutlich erkennen. I. ist das in Wasser schwerlösliche, II. das leichter lösliche Product u. s. w.

	$C_6H_5ClS_2O_6$ Disulfosäure	Gefunden in 100 Theilen :							$C_7H_6ClSO_5$ Sulfosäure
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	26,42	23,18	23,99	27,66	30,60	30,65	31,75	32,13	35,52
H	1,83	1,97	1,96	2,32	2,63	2,00	2,28	2,26	2,11
Cl	13,03	13,42	13,71	—	—	—	—	13,74	15,01
S	23,48	—	—	—	—	—	17,01	16,90	13,53
O	35,23	—	—	—	—	—	—	—	33,83
	100,00								100,00.

Ich habe mich für die vorliegende Arbeit darauf beschränken müssen, nur diese Bildungsweise der Bisulfosäure nachzuweisen.

Greifswald, 15. März 1862.

Ueber das Stickstoffmagnesium und die Affinitäten des Stickgases zu Metallen;

von *Fr. Briegleb* und *A. Geuther*.

Die Affinitäten des Stickstoffs sind lange Zeit so verkannt gewesen, dafs man ihn allgemein als das indifferenteste der Elemente zu betrachten gewohnt war, und doch besitzt der-

selbe, wie für jene Meinung in unerwarteter Weise von Fownes*) (Bildung von Cyan), Wöhler und Deville**) (Bildung von Stickstoffbor, Stickstofftitan und Stickstoffsilicium) und Schönbein***) (Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak) gezeigt worden ist, sehr starke, besonders in höherer Temperatur sich äufsernde Verwandtschaftskräfte. Die folgenden Mittheilungen vermehren die Reihe der Körper, welche sich mit Stickgas direct zu vereinigen im Stande sind, und es läfst sich im Allgemeinen wohl annehmen, dafs hierzu alle diejenigen gehören werden, deren Stickstoffverbindungen bei hohen Hitzegraden beständig sind.

1) *Stickstoff und Magnesium.*

Das Magnesium, welches zu den folgenden Versuchen diente, war nach der Methode von Deville und Caron†) dargestellt worden. Um zu erfahren, ob überhaupt dasselbe die Fähigkeit besitze sich mit Stickstoff zu verbinden, wurde es zunächst einer Behandlung in trockenem und möglichst luftfreiem Ammoniakgas bei allmälig steigender Temperatur ausgesetzt und dazu ein Magnesiumkügelchen in einer böhmischen Glasröhre, die im Liebig'schen Verbrennungsofen lag, benutzt. Erst bei angehender Glühhitze trat eine sichtbare Veränderung des Metalles ein; es vergröfserte sein Volumen bedeutend, indem es hahnenkammartig in die Höhe ging, und hatte ein ganz schwarzes Aussehen erhalten. Das Product wurde aus der Röhre genommen, welche an der Stelle, wo es lag, unten und oben von reducirtem Silicium dunkel geworden war, und sogleich über concentrirte Schwe-

---

*) Journal f. pract. Chemie XXVI, 413.

**) Diese Annalen CV, 69; CIII, 230 u. CX, 248.

***) Pharm. Centralbl. 1862, S. 31.

†) Diese Annalen CI, 359.

felsäure gestellt, damit das etwa noch anhängende Ammoniak verdunsten konnte. Nach einiger Zeit wurde es mit Kalihydrat geschmolzen, wobei deutlich Ammoniak entwickelt wurde. Ein zweiter auf die nämliche Weise ausgeführter Versuch mit mehreren gröfseren Metallkügelchen, die in einiger Entfernung im Rohr lagen, liefs neben diesem schwarzen Körper noch die Bildung einer weifsen und gelben Substanz erkennen. Von der letzteren, welche mit Kalihydrat geschmolzen eine reichliche Ammoniakentwickelung veranlafste, mufste vermuthet werden, dafs sie die reine Verbindung des Stickstoffs mit Magnesium darstelle, während jene erste schwarze ihre Farbe reducirtem Silicium verdanke, die weifse dagegen von einem Luft- oder Feuchtigkeitsgehalt des Gases herrührende Magnesia sei. Um diefs zu entscheiden wurde eine gröfsere Menge Magnesium, und zwar, da sich bei den vorherigen Versuchen durchaus keine Schmelzung des Metalls gezeigt hatte, in einer fein vertheilten Form, als Magnesiumfeile, angewandt, dieselbe gewogen in ein tarirtes Porcellanschiffchen gegeben und, da die Temperatur, bei welcher erst eine Einwirkung des Ammoniakgases stattgefunden hatte, so hoch gewesen war, dafs dasselbe eine Zersetzung für sich erleiden mufste, statt desselben auf sie *reines Stickgas wirken* gelassen. Dieses wurde aus einer mit Salmiak vermischten Lösung von salpetrigsaurem Kali durch Erhitzen dargestellt und aus einem Gasometer zunächst durch zwei Schwefelsäurecylinder, dann durch eine mit Kupferdrehspähnen erfüllte, bis zum Glühen erhitzte Röhre, hierauf wieder durch concentrirte Schwefelsäure und dann durch ein Rohr mit Kalihydratstücken geleitet und so von seinem Sauerstoff- und Wassergehalt befreit. Erst nachdem so viel des Stickgases durch das Rohr mit dem Schiffchen geströmt war, dafs die Luft vollständig daraus verdrängt sein mufste, wurde ganz allmälig die Temperatur bis zur Rothgluth gesteigert. Nach-

dem diese etwa eine Stunde gewährt hatte, wurden die Kohlen entfernt und im Stickgasstrom erkalten gelassen. Das Gewicht des Magnesiums hatte sich, trotzdem ein Theil desselben verflüchtigt wurde und das Glas durch Reduction von Silicium geschwärzt hatte, doch um ein Bedeutendes vermehrt (in einem Versuche um 19,1 pC., in einem zweiten um 17,4 pC.). Es stellte nun eine oberflächlich schwarze, im Innern dagegen grünlichgelbe Masse dar, welche an die Luft gebracht stark nach Ammoniak zu riechen begann. Die Entstehung der verhältnifsmäfsig grofsen Menge schwarzer, siliciumhaltiger Substanz, welche aus der Glasur des Porcellanschiffchens herrührte, indem letzteres ein völlig braunschwarzes Aussehen angenommen hatte, schien uns darin begründet, dafs das langsame Anheitzen eine zur Reduction des Siliciums wohl, aber nicht zur Bildung von Stickstoffmagnesium hinreichende Temperatur gewährt hatte, und veranlafste uns bei einem ferneren, sonst eben so eingerichteten Versuch, die Erwärmung so rasch als möglich bis zur Hellrothgluth zu steigern. Der Versuch bestätigte unsere Vermuthung; wir erhielten ein Product von fast rein gelber Farbe, dem nur wenig jener schwarzen Materie beigemengt war. Es war nun kein Zweifel mehr, welches Aussehen die reine Substanz haben müsse, und nun schritten wir zur Darstellung gröfserer Mengen. Die schon einmal gebrauchten, mit reducirtem Silicium überzogenen Schiffchen wurden wieder und zwar mit dem besten Erfolge verwandt, und anstatt des Glasrohrs ein in einem Windofen mit Schornstein liegendes Porcellanrohr genommen. Man giebt, sobald alle Luft daraus verdrängt ist, bei mäfsigem Stickgasstrom rasch starke Glühhitze. Hat man 3 bis 4 Schiffchen auf einmal im Rohre und jedes etwa mit 0,4 Grm. Magnesiumfeile gefüllt, so tritt eine sehr lebhafte Absorption des Gases ein, so dafs man einen raschen Strom desselben in dieser Periode durch das Rohr gehen zu lassen

genöthigt wird. Es ist defshalb immer zu rathen, den aus dem Rohr tretenden Gasstrom zur Erscheinung zu bringen, indem man ihn durch ein Glasrohr an die Oberfläche von Wasser leitet und sorgsam Acht giebt, dafs kein Zurücksteigen erfolge.

Die so bereitete Substanz haben wir immer mit etwas Magnesia verunreinigt gefunden, welche zum Theil einem Feuchtigkeitsgehalt des Gases, der verschiedene Ursachen haben kann (wie rascher Strom; aus den Körken verdunstetes Wasser), zuzuschreiben, anderntheils aber ein durch die Reduction von Silicium aus der Kieselsäure des Porcellans gebildetes nothwendiges Nebenproduct ist. Gewöhnlich ist die Substanz im vordersten Schiffchen mit einem deutlichen Anflug von Magnesia überzogen. Eine weitere Vermehrung dieser Verunreinigung tritt aber noch ein, sobald das fertige Product mit der Luft in Berührung kommt, indem deren Feuchtigkeitsgehalt sofort sich damit zu Magnesia und Ammoniak umsetzt. Nach all dem versteht es sich von selbst, dafs die analytischen Resultate nothwendig einen im Verhältnifs zum Stickstoff gröfseren Magnesiumgehalt, sowie einen Verlust, d. i. Sauerstoff, ergeben müssen.

Das Verhalten der Substanz zu wässeriger Salzsäure, mit welcher sie sich sogleich ohne jegliche Gasentwickelung zu Chlormagnesium und Salmiak umsetzt, wobei die schwarze Verunreinigung*) unlöslich abgeschieden und durch Filtration entfernt werden kann, gab den Weg zur Analyse an. Das Ammoniak wurde von der Magnesia durch Destillation mit Natronlauge getrennt und wieder in Salzsäure aufgefangen.

*) Dieselbe besteht aus Eisen, Silicium und Magnesium; in trockenem Chlorgas geglüht entweicht Eisenchlorid, und es bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher erst an der Luft erhitzt weifs brennt.

I. 0,382 Grm. Substanz liefsen 0,004 Grm. (= 1,05 pC.) bei 120° getrockneten unlöslichen Rückstand und lieferten aus dem Platinsalmiak gewonnenes Platin 0,675 Grm., was 0,0958 Grm. Stickstoff entspricht, d. i. berechnet auf 0,382 — 0,004 = 0,378 Grm. Substanz 25,34 pC. (Diese Substanz enthielt noch geringe Mengen von Metall, die sich beim Auflösen durch eine geringe Wasserstoffentwickelung bemerklich machten.)

II. 0,2645 Grm. Substanz liefsen zurück 0,003 Grm. (= 1,14 pC.) der schwarzen Masse. Der Platinsalmiak ergab 0,459 Grm. Platin, was 0,0652 Grm. Stickstoff entspricht, d. i. berechnet auf 0,2645 — 0,003 = 0,2615 Grm. Substanz 24,9 pC. Erhalten wurden an phosphorsaurer Magnesia 0,8665 Grm. = 0,1874 Grm. Magnesium oder 71,6 pC.

III. 0,3777 Grm. Substanz hinterliefsen 0,0017 Grm. schwarzen Rückstand (= 0,5 pC.). Aus dem Platinsalmiak wurden 0,631 Grm. Platin erhalten, was 0,895 Grm. Stickstoff entspricht; das macht auf 0,376 Substanz berechnet 23,8 pC. Die phosphorsaure Magnesia wog 1,2574 Grm., was 0,2719 Grm. oder 72,0 pC. Magnesium entspricht.

Wird der sich bei diesen Analysen ergebende Verlust als Sauerstoff angenommen und die damit zu Magnesia verbundene Magnesiummenge von dem gesammten Magnesiumgehalt der Substanz abgezogen, so bleibt die Magnesiummenge übrig, welche mit dem gesammten Stickstoffgehalt zu Stickstoffmagnesium verbunden war. Wenn schon die unmittelbar aus den Analysen gewonnenen Zahlen für die Verbindung die Formel Mg^3N ergeben, so wird diefs Resultat durch die corrigirten Werthe aufser Zweifel gesetzt.

	berechnet	gefunden			corrigirt	
		I.	II.	III.	II.	III.
Mg^3	72,0	—	71,6	72,0	72,7	73,4
N	28,0	25,3	24,9	23,8	27,3	26,6
	100,0		96,5	95,8.		

Da die Menge der Magnesia und der Stickstoffverlust sich um so mehr vergröfsern, je öfter und länger das Stickstoffmagnesium mit der Luft in Berührung kommt, so veranlafste

uns diefs, die eben aus dem Porcellanrohr nach dem völligen Erkalten desselben genommene Verbindung ungewogen unmittelbar mit Salzsäure zu zersetzen und den relativen Gehalt von Magnesium und Stickstoff zu ermitteln. Zwei so ausgeführte Analysen ergaben folgende Zahlen :

I. Auf 0,0762 Grm. Stickstoff 0,215 Grm. Magnesium, d. i. 26,2 pC. Stickstoff und 73,8 pC. Magnesium.

II. Auf 0,0942 Grm. Stickstoff 0,2724 Grm. Magnesium, d. i. 25,7 pC. Stickstoff und 74,3 pC. Magnesium.

Es kann danach keinem Zweifel unterliegen, wie auch aus dem ganzen übrigen Verhalten der Verbindung hervorgeht, dafs derselben die obige Formel zukommt, dafs sie also dem Ammoniak analog zusammengesetzt ist.

Eigenschaften des Stickstoffmagnesiums. — Dasselbe stellt eine bei gewöhnlicher Temperatur grünlichgelb erscheinende, amorphe *) Masse dar, deren Farbe beim Erhitzen bräunlichgelb wird, bis sie in der Rothgluth gelbbraun erscheint. An der *Luft* in einem Röhrchen erhitzt, zeigt es dieselbe Veränderung, oxydirt sich aber dabei langsam zu Magnesia; rascher geschieht diefs auf dem Platinblech, am raschesten aber und mit lebhaftem Glanze, wenn es in *trockenem Sauerstoff* erhitzt wird. An *feuchter Luft* zersetzt es sich schnell in Magnesia und Ammoniak. Mit *Wasser* zusammengebracht tritt diese Zersetzung sogleich unter starker Wärmeentwickelung ein, so dafs, wenn man nur wenig Wasser dabei benutzt, dasselbe zum Sieden kommt. Mit *verdünnten Säuren* liefert es Magnesia und Ammoniaksalz; eben so wirken *concentrirte*

---

*) Deville und Caron (diese Annalen CI, 360) bemerkten, als sie unreines Magnesium im Kohlenapparat verflüchtigten, das destillirte Magnesium mit farblosen durchsichtigen Nadeln bedeckt, welche sich in Magnesia und Ammoniak leicht zersetzten und die sie defshalb für eine Stickstoffverbindung dieses Metalls hielten. Wir haben niemals etwas Derartiges beobachtet.

Salzsäure, *concentrirte gewöhnliche und rauchende Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure* dagegen wirkt in der Kälte fast gar nicht ein; beim Erwärmen entsteht Magnesia und Ammoniaksalz unter Entwickelung von schwefliger Säure. *Trockenes Chlorgas* verändert in der Kälte das Stickstoffmagnesium nicht sichtlich; beim Erhitzen des letzteren aber wird unter lebhaftem Erglühen Chlormagnesium und Salmiak gebildet. *Trockenes Schwefelwasserstoffgas* über dasselbe bei schwacher Glühhitze geleitet, zersetzt es langsam in Schwefelammonium, das in den kälteren Fortleitungsröhren sich in Krystallen absetzt, und Schwefelmagnesium, das als schmutzig-weifses trockenes Pulver zurückbleibt. *Trockenes Kohlensäuregas* sowohl als trockenes *Kohlenoxyd* zersetzen dasselbe erst vollständig bei der Hitze eines mit Schornstein versehenen gutziehenden Windofens zu Magnesia, unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Cyan. Letzteres wurde in Kalilauge geleitet und seiner grofsen Menge halber leicht schon durch den Geruch der Blausäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, sowie durch die Bildung von Berlinerblau u. s. w. erkannt. Die Reactionen verlaufen also wohl nach folgenden Gleichungen :

$$6\,CO + 2\,Mg^3N = 6\,MgO + 2\,C + C^4N^2$$
$$6\,CO^2 + 4\,Mg^3N = 12\,MgO + 2\,C + C^4N^2 + 2\,N.$$

Eben so interessant als diese Umsetzungen, welche einen Fingerzeig für die Erklärung der künstlichen Cyanbildung enthalten, sind diejenigen, welche das Stickstoffmagnesium mit *Phosphorsuperchlorid* und *Phosphoroxychlorid* zeigt.

Leitet man in einer böhmischen Röhre den Dampf von Phosphorsuperchlorid im Stickgasstrom über davon entfernt liegendes, erhitztes Stickstoffmagnesium, so tritt unter lebhaftem Erglühen und scheinbar ohne Gasentwickelung die Reaction ein. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids wurde im Stickgasstrom erkalten gelassen. An Stelle des gelben

Stickstoffmagnesiums findet sich eine grauweifse Substanz vor, welche in Wasser geworfen unter Zischen sich theilweise löst. Das rückständige grauweifse Pulver, welchem die schwarze Verunreinigung des Stickstoffmagnesiums unverändert beigemischt war, wurde nun mit verdünnter Salzsäure gekocht, um sicher sämmtlichen Magnesiagehalt zu entfernen. Diefs gelang indessen nicht vollständig, selbst bei Anwendung ziemlich starker Salzsäure, wobei ein beträchtlicher Theil des unlöslichen Körpers unter Zersetzung in Lösung ging. Die Analyse zweier, von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate ergab der Hauptsache nach Phosphor uud Stickstoff. Leider konnten wir nur wenig dieser leichten Substanz dazu verwenden, so dafs es nicht möglich ist, aus den Resultaten die bestimmte Zusammensetzung zu erschliefsen.

0,142 Grm. derselben enthielten 0,0355 Grm. Stickstoff, 0,0479 Grm. Phosphor und 0,0115 Grm. Magnesium.

0,125 Grm. ergaben 0,024 Grm. Stickstoff, 0,045 Grm. Phosphor und 0,018 Grm. Magnesium.

Wir vermuthen, dafs die Gleichung, nach welcher die Reaction verläuft, folgende ist :

$$3\,PCl^5 + 5\,Mg^3N = 15\,MgCl + P^3N^5.$$

Erneute Untersuchungen werden diefs erst entscheiden können ; das ist aber gewifs, dafs auch Stickstoffmetalle durch eine einfache Reaction ihren Stickstoff auf andere Körper aufser Wasserstoff abgeben und so die Bildung neuer Stickstoffverbindungen veranlassen können.

Phosphoroxychlorid in einer offenen Röhre mit Magnesiumstickstoff erhitzt, destillirt unverändert davon ab; werden beide Substanzen aber im verschlossenen Rohr längere Zeit auf 160 bis 180° erhitzt, so erfolgt Einwirkung. Wenn man nämlich nach dem Oeffnen des Rohrs das überschüssige Oxychlorid im Oelbad abdestillirt und dann den bleibenden Rückstand allmälig darin weiter erhitzt, so bemerkt man, dafs derselbe bei etwa 220° zu schmelzen beginnt. Die dunkel-

gefärbte Masse löst sich nach dem Erkalten unter starker Erwärmung in Wasser fast vollständig. Aus der sauer reagirenden filtrirten Flüssigkeit fällt essigsaurer Baryt einen flockigen, mit der Zeit *nicht krystallinisch* werdenden Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen in der Glühhitze *völlig schmelzbar* war und demnach als metaphosphorsaurer Baryt zu betrachten ist. Der ungelöst gebliebene geringe braune Rückstand gab mit Kalihydrat geschmolzen etwas Ammoniak.

Zur näheren Einsicht in diese Reaction werden ebenfalls noch Versuche angestellt werden.

Absoluter Alkohol sowohl, als *Jodäthyl* sind ohne Einwirkung auf das Stickstoffmagnesium, selbst wenn sie im verschlossenen Rohr mit einander bis auf 160^0 erhitzt werden.

2) *Stickstoff und Zink.*

Feilspähne von destillirtem Zink wurden im Porcellanschiffchen dem Magnesium analog bei schwacher Glühhitze im Stickgasstrom behandelt und die Temperatur allmälig auf diesen Punkt steigen gelassen. Das Zink hatte sich mit einem grauen Ueberzug bedeckt und war nicht zusammengeschmolzen. Mit Kalihydrat geschmolzen lieferte es deutlich, wenn auch verhältnifsmäfsig wenig Ammoniak. Aber auch das destillirte dazu benutzte Metall liefs beim Schmelzen mit Kalihydrat geringe Mengen von Ammoniak erkennen, so dafs man dessen Ursprung wohl in einer geringen Menge Stickstoff suchen kann, welche bei der Destillation absorbirt wurde.

3) *Stickstoff und Eisen.*

Das zu diesen Versuchen verwandte Eisen war durch Reduction des durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul erhaltenen Eisenoxyds mittelst Wasserstoff gewonnen.

0,9726 Grm. wurden im Liebig'schen Ofen bei gelinder Glühhitze 3 Stunden lang im Stickgasstrom behandelt; die

Gewichtszunahme betrug 0,72 pC. Bei einem abermaligen Glühen (Hellrothgluth) fand eine weitere Zunahme von 1,02 pC. statt, also im Ganzen von 1,74 pC.

1,232 Grm. nahmen beim 2stündigen starken Glühen im Liebig'schen Ofen um 0,006 Grm. zu; bei einem weiteren 2stündigen Glühen bei schwacher Rothgluth nur um 0,001 Grm., bei einem dritten $2^1/_2$stündigen Behandeln bei starker Rothgluth abermals um 0,010 Grm. Im Ganzen hatte also eine Gewichtszunahme von 1,33 pC. statt. Da nun danach bei hoher Temperatur das Eisen den Stickstoff leichter zu binden vermag, als bei niedrigerer, so wurde die letztere Menge, welche die Gewichtszunahme von 1,33 pC. erfahren hatte, in einem Porcellanrohr im Windofen der heftigsten Hellrothgluth ausgesetzt, während Stickgas darüber strömte. Im Verlaufe von 2 Stunden hatte das Eisen noch um 0,004 Grm. zugenommen, also im Ganzen um 2,16 pC.; ein Beweis, dafs das Stickgas von demselben noch in einer seinem Schmelzpunkt nahe liegenden Temperatur absorbirt wird.

Das Eisen des ersteren Versuchs entwickelte deutlich beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, das des zweiten natürlich in viel stärkerem Grade; nach seiner Auflösung in Salzsäure enthielt die Flüssigkeit Ammoniaksalz.

4) *Stickstoff und Aluminium.*

Eine abgewogene Menge von Aluminiumfeilspähnen, von käuflichem (französischem) Metall herrührend, wurde im Porcellanschiffchen im böhmischen Glasrohr im Liebig'schen Ofen allmälig bis zur stärkstmöglichsten Glühhitze im Stickgasstrom etwa 2 Stunden behandelt. Vor und hinter dem Schiffchen waren Bündel von blankem Eisendraht angebracht und mit zum Glühen erhitzt. Das Aluminium hatte circa 3 pC. an Gewicht zugenommen, zeigte auf der Oberfläche einen weifsen Anflug, im Innern war es bräunlichgelb ange-

laufen und nicht geschmolzen. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelte es stark Ammoniak. Man würde mit Gewifsheit hieraus den Schlufs ziehen können, dafs das Aluminium sich mit dem Stickgas vereinigen könnte, wenn es nicht mit Silicium und Eisen verunreinigt wäre. Die Gewichtszunahme und Ammoniakmenge scheint indefs zu beträchtlich, um letzteren beiden allein zugeschrieben zu werden.

5) *Stickstoff und Chrom.*

Von metallischem Chrom, wie es nach der Methode von Wöhler*) durch Reduction des violetten Chromchlorids mittelst Zink erhalten wird, wurden zu einem vorläufigen Versuche 0,783 Grm. verwandt und dasselbe circa 2 Stunden in einer böhmischen Glasröhre im Liebig'schen Ofen geglüht. Das Gewicht hatte sich dabei um 0,018 Grm. d. i. 2,3 pC. vermehrt, und nach dem Auflösen des Metalls in Salzsäure blieb ein feines schwarzes Pulver vom Aussehen des Stickstoffchroms zurück. Die Möglichkeit der *directen* Bildung letzterer Verbindung schien uns erwiesen, und da dieselbe in stärkster Glühhitze beständig ist, so liefsen wir, um eine gröfsere Menge derselben zu erhalten, im Porcellanrohr bei starker Hellrothgluth die beiden Elemente auf einander einwirken.

1,387 Grm. metallisches Chrom hatte nach 2stündiger Behandlung sein Gewicht um 0,185 Grm. d. i. um 13,3 pC. vermehrt. Das Product hatte eine unbestimmte graue Farbe, an einzelnen Stellen war noch Metall sichtbar; es wurde noch einmal, nachdem es vorher im Achatmörser zerrieben war, derselben Operation unterworfen und noch eine Zunahme von 0,0215 Grm. gefunden. Die Gesammtzunahme betrug also 14,9 pC.

---

*) Diese Annalen CXI, 230.

Bei einer zweiten Darstellung nahm das metallische Chrom während zweier Glühungen im Stickgas von je 2 Stunden um resp. 16,4 und 2,3 pC., zusammen also um 18,7 pC. zu.

Das Product der Einwirkung wurde so lange mit Salzsäure behandelt, bis nichts mehr gelöst wurde, die Flüssigkeit also farblos blieb. Der schwarze Rückstand wurde sodann ausgewaschen und getrocknet. Er zeigte die nämliche Beständigkeit gegen Agentien, welche dem von Ufer*) näher untersuchten, mit Hülfe von violettem Chromchlorid und trockenem Ammoniakgas dargestellten Stickstoffchrom eigen ist; durch Schmelzen mit Kalihydrat ist keine Entwickelung von Ammoniak bemerkbar, er zersetzt sich damit nur äufserst schwierig, unter Bildung geringer Mengen von Chromsäure; Säuren greifen ihn gar nicht an, und selbst durch Glühen in reinem Sauerstoff wird er nur sehr schwierig oxydirt, so dafs es uns nicht gelang, ihn auf diese Weise zu analysiren.

0,232 Grm. wurden mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron geschmolzen, die in Lösung gehende Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, mit Ammoniak gefällt und gewogen; es wurden erhalten 0,265 Grm. Chromoxyd, was 0,183 Grm. oder 78,9 pC. metallischem Chrom entspricht.

Das Stickstoffchrom, Cr^2N, verlangt 79,2 pC.

Diese Zahlen zeigen also ebenfalls die Identität des aus dem Chromchlorid mit Ammoniak und des auf directe Weise dargestellten Stickstoffchroms; sie können aber auch ferner als Beweis gebraucht werden, dafs die von Uhrlaub**) für das Stickstoffchrom (aus dem Chlorid und Ammoniak erhalten) aufgestellte Formel Cr^3N unrichtig ist, da die Bedingung zur Bildung einer solchen Verbindung, Ueberschufs an metallischem Chrom, in unserem Falle vorhanden war.

---

*) Diese Annalen CXII, 281.

**) Siehe Dessen Inauguraldissertation : Die Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff; Göttingen 1859.

Versuche, metallisches *Wolfram* und *Molybdän*, beide durch Reduction der Säuren mittelst Wasserstoff bei starker Glühhitze erhalten *), mit Stickgas direct zu verbinden, hatten nicht den gewünschten Erfolg, wahrscheinlich defshalb, weil die Temperatur, bei welcher ihre Bildung statt haben könnte, der Temperatur, bei welcher ihre Stickstoffverbindungen wieder bekanntermafsen zerlegt werden, zu nahe liegt. Sie unterscheiden sich also dadurch wesentlich von dem ihnen sonst so nahe verwandten Chrom.

Laboratorium zu Göttingen, 8. Mai 1862.

Notiz über das Dicyandiamid;

von *F. Beilstein* und *A. Geuther.*

Vor einiger Zeit theilte Herr Haag **) die Beobachtung Strecker's als etwas Neues mit, dafs das Cyanamid durch Verdunsten seiner wässerigen Lösungen, namentlich auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak oder Anilin, in einen polymeren Körper umgewandelt werden könne. Dieser ist durch die Eigenschaft characterisirt, mit salpetersaurem Silber eine in Wasser nur wenig lösliche, krystallisirte Verbindung zu liefern. Herrn Haag mufs es in der That ganz unbekannt

---

*) 0,6565 Grm. so erhaltenes Wolfram nahmen, im Sauerstoffgas in der Glühhitze zu rein gelber Säure verbrannt um 0,1710 Grm. an Gewicht zu. Das Mischungsgewicht des Wolframs = 92 angenommen, hätte die Gewichtszunahme 0,1712 Grm. betragen müssen. Dieses Resultat spricht zu Gunsten des von Dumas angenommenen Mischungsgewichts.

**) Diese Annalen CXXII, 22.

geblieben sein, dafs wir eine solche moleculare Umwandlung des Cyanamids schon vor längerer Zeit beobachtet und weitläufig mitgetheilt haben *). Wir fanden dieses gelegentlich der merkwürdigen Bildungsweise des Cyanamids aus Kohlensäure und Natriumamid. Während nämlich letzteres durch Schwefelkohlenstoff in der Weise zersetzt wird, dafs Rhodannatrium und Schwefelwasserstoff entsteht :

$$NaNH^2 + C^2S^4 = NaC^2NS^2 + 2\,HS,$$

bildet die Kohlensäure mit Natriumamid Cyanamid und Natron :

$$2\,NaNH^2 + C^2O^4 = C^2N^2H^2 + 2\,(NaO,\ HO).$$

Die Kohlensäure zeigt also in diesem Falle eine ganz auffallende Abweichung von dem Verhalten des doch sonst ganz analogen Schwefelkohlenstoffs.

Wir überzeugten uns von der Bildung des Cyanamids, indem wir das Product der Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid in Wasser lösten, mit Salpetersäure genau neutralisirten und hierauf salpetersaures Silber und etwas Ammoniak setzten, wodurch ein *gelbes Silbersalz* von der Formel $C^2N^2Ag^2$ gefällt wurde. Wurde andererseits das rohe Product der Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid in Wasser gelöst und mit Essigsäure schwach angesäuert, hierauf mit essigsaurem Kupfer versetzt und mit Kali allmälig neutralisirt, so fiel ein braunes *Kupfersalz* heraus, welches in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt einen krystallinischen weifsen Körper von der Zusammensetzung $C^2N^2H^2$ hinterliefs. Dieser Körper hatte also die Zusammensetzung des Cyanamids, besafs aber ganz davon verschiedene Eigenschaften, gab auch mit Silber- und Kupfersalzen nicht mehr die oben erwähnten Niederschläge. Indem wir nun das Verhalten des frisch bereiteten Cyanamids gegen Silber- und Kupfersalze in der oben angeführten Weise

*) Diese Annalen CVIII, 99.

prüften, erhielten wir ganz genau dieselben Resultate, welche wir an dem Product der Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid beobachtet hatten. Die aus Cyanamid dargestellten Silber- und Kupfersalze erwiesen sich in allen Punkten identisch mit den aus Kohlensäure und Natriumamid erhaltenen. Als wir aber die Fällungen mit einem Cyanamid vorzunehmen versuchten, welches schon mehrere Monate in der hiesigen Sammlung aufbewahrt worden war, erhielten wir nur negative Resultate. Das Cyanamid hatte sich also mit der Zeit freiwillig umgewandelt, es zeigte einen viel höheren Schmelzpunkt u. s. f., kurz, es besafs genau die Eigenschaften der Verbindung $C^2N^2H^2$, die wir aus dem schon mehrfach genannten braunen Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden hatten. Wir gaben defshalb diesem umgewandelten Cyanamid den Namen *Param* (zusammengezogen aus *Paracyanamid*).

Vergleichen wir die Beschreibung unseres Params mit Haag's „Dicyandiamid", so liegt der Gedanke an eine Identität beider Körper nahe. Der einzige Unterschied würde etwa der verschiedene Schmelzpunkt sein, dem wir für Param „bei etwa 190°" fanden, während Haag ihn für Dicyandiamid „bei etwa 205°" angiebt. Fafst man aber den hohen Schmelzpunkt überhaupt ins Auge und bedenkt, dafs es uns bei unseren Versuchen weniger auf möglichst exacte Bestimmung des Schmelzpunktes ankam, als vielmehr den hohen Schmelzpunkt als wesentlichen Unterschied des Params vom Cyanamid aufzufassen, so läfst sich selbst die Differenz von 15° als Beobachtungsfehler ausgleichen. Sorgfältiger angestellte Versuche haben uns übrigens inzwischen gezeigt, dafs der Schmelzpunkt des Params wirklich höher liegt als 190°.

Herr Haag giebt nun an, dafs das Dicyandiamid mit salpetersaurem Silber eine sehr characteristische Verbindung eingehe, und da uns von unseren früheren Versuchen noch

etwas Param, aus Kohlensäure und Natriumamid erhalten, übrig geblieben war, so untersuchten wir sein Verhalten gegen Silberlösung. Wir stellten uns zu besserem Vergleich erst etwas von der Silberverbindung des nach Haag's Methode bereiteten polymeren Cyanamids dar und fügten dann zu der concentrirten wässerigen Lösung des Params eine concentrirte Silberlösung. Augenblicklich erfolgte ein Niederschlag, der in kochendem Wasser gelöst beim Erkalten in feinen glänzenden Nadeln herausfiel. Er zeigte alle Eigenschaften der zuerst aus Dicyandiamid dargestellten Verbindung. Wir haben ihn zum Ueberflufs noch analysirt.

0,1606 Grm. im Vacuum und bei Lichtabschlufs getrocknet gaben 0,0851 AgCl und 0,0046 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C^4H^4N^4.NO^6$	146	57,5	—
Ag	108	42,5	42,7
	254	100,0.	

Demnach kann es keinem Zweifel unterworfen sein, dafs Param und Dicyandiamid identisch sind. Dieses hat auch nichts Wunderbares. Das Cyanamid erleidet eben, wenn man in ihm Wasserstoff gegen Metalle ausgetauscht hat und nun versucht es aus diesen Metallsalzen wieder abzuscheiden, eine moleculare Umwandlung. Das kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dafs schon das einfache Eindampfen der wässerigen Lösung des Cyanamids dieses in eine isomere Verbindung umwandelt, ja dafs es genügt, das Cyanamid längere Zeit sich selbst zu überlassen. — In vollem Einklang damit steht die Seite 97 unserer Abhandlung angeführte Beobachtung, dafs, wenn man versucht, das Product der Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid nach schwachem Uebersättigen mit Essigsäure im Wasserbade zur Trockne zu verdunsten, „beim nachherigen Lösen der eingetrockneten Masse und Versetzen mit essigsaurem Kupferoxyd *kein* braun-

gefärbtes Kupfersalz mehr erhalten werden kann. Man bemerkt während des Eintrocknens im Wasserbade, wenn auch eine schwach saure Lösung angewandt wurde, bald eine starke Ammoniakentwickelung". — Diese war offenbar die Ursache der Verwandlung des Cyanamids in Param.

Wir stellen die hauptsächlichsten Resultate unserer Arbeit nochmals zusammen :

1) Durch die Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid wird Cyanamid gebildet.

2) Das trockene Cyanamid verwandelt sich durch längeres Aufbewahren in das isomere Param.

3) Dasselbe Param wird gebildet, wenn man im Cyanamid den H durch Metalle, z. B. Silber oder Kupfer vertritt und diese Metalle hierauf wieder gegen Wasserstoff austauscht.

4) Das durch Abdampfen der wässerigen Lösung des Cyanamids, namentlich auf Zusatz von Ammoniak erhaltene „Dicyandiamid" ist nichts weiter als unser Param.

Laboratorium zu Göttingen, den 17. Mai 1862.

Ueber ein einfaches Verfahren zur Darstellung des Zinkäthyls;

von *R. Rieth* und *F. Beilstein.*

Die Chemiker werden gewifs mit Vergnügen die Mittheilung Pebal's*) begrüfst haben, nach welcher man sich leicht und ohne den kostspieligen Frankland'schen Apparat

*) Diese Annalen CXVIII, 22.

beliebige Mengen Zinkäthyl verschaffen kann. Das besondere Interesse, welches sich an diesen merkwürdigen Körper knüpft, veranlafste uns zu Versuchen, die Darstellung desselben wo möglich noch mehr zu vereinfachen. Die grofse Leichtigkeit, mit welcher sich die organischen Metallradicale bei Einwirkung der Alkoholjodüre auf Legirungen der Metalle mit Natrium bilden — ein Verfahren, das von Löwig mit bestem Erfolge in die Wissenschaft eingeführt worden ist —, brachte uns zu der Vermuthung, es möchte sich auch das Zinkäthyl auf diese Art leicht und bequem darstellen lassen. Zwar könnte die Bemerkung, dafs sich bei dem Löwig'schen Verfahren häufig complicirter zusammengesetzte Producte bilden, gegen die Anwendung desselben im vorliegenden Falle einnehmen; da aber vom Zink bisher nur ganz einfache Verbindungen dargestellt werden konnten, so durften wir schon eher auf eine glatte Reaction rechnen. Unsere Hoffnungen sind durch den Versuch vollkommen in Erfüllung gegangen.

Zur Darstellung des Zinkäthyls bereitet man sich zunächst eine Zink-Natriumlegirung durch Zusammenschmelzen von 4 Theilen Zink mit 1 Theil Natrium; es ist dieses die schon von Gay-Lussac und Thénard dargestellte Legirung *). Man mufs aber das Zink im hessischen Tiegel bis zu seiner lebhaften Destillation erhitzen, weil erst bei dieser Temperatur dasselbe sich mit dem Natrium vereinigt. Sollte das Zink beim Zugeben des Natriums nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt sein, so würde man nach dem Erkalten die beiden Metalle unverbunden über einander gelagert finden. Die gepulverte Legirung läfst sich in verschlossenen Gefäfsen lange Zeit unverändert aufbewahren.

---

*) Gmelin, Handbuch III, 42.

Man übergiefst nun in einem Kolben 1 Theil der gepulverten Legirung mit $1^1/_2$ Theilen Jodäthyl. Ein doppelt durchbohrter Kork verbindet den Kolben einerseits mit einem aufwärtsgehenden Kühler, andererseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate. Das andere Ende des Kühlers ist durch eine in Quecksilber tauchende Röhre verschlossen. Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, verschliefst man das Zuleitungsrohr der CO^2 und erwärmt den Kolben gelinde im Wasserbade. Nach einigen Stunden pflegt die Reaction beendet zu sein und man braucht nur noch das gebildete Zinkäthyl abzudestilliren und wenn nöthig zu rectificiren. Beides läfst sich mit dem Apparat selbst ausführen. Zu dem Ende entfernt man den Kolben vom Kühler und verschliefst ihn. Der Kühler wird hierauf umgewendet und mit einer Vorlage versehen. Die Vorlage ist durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchen ein senkrechtes Rohr, das Kühler und Vorlage verbindet, und ein rechtwinkelig gebogenes Rohr eingeführt sind. Durch letzteres werden Kühler und Vorlage mit Kohlensäure gefüllt und der Apparat dann mit dem Zinkäthyl haltenden Kolben verbunden. Die Ausbeute entspricht fast der theoretischen Menge, obgleich sich während der ganzen Operationen Gase entwickeln, welche durch das Quecksilber streichen. In diesem Gase konnten wir eine grofse Menge Elayl nachweisen, wodurch es wahrscheinlich wird, dafs etwas Zinkäthyl durch etwas überschüssiges Jodäthyl in der schon von Frankland beobachteten Weise zersetzt wird in Aethyl, Elayl und Aethylwasserstoff.

Die Vorzüge unserer Methode beruhen in der Sicherheit und völligen Gefahrlosigkeit der Operation. Pebal hat nach seinem Verfahren Explosionen beobachtet, und häufig mifslingt die Darstellung des Zinkäthyls total, wenn nicht, wie Pebal später mittheilt *), das Zink genügend angeätzt wor-

*) Diese Annalen CXXI, 105.

den ist *). Dabei macht unser Verfahren die Anwendung des wasserfreien Aethers vollkommen überflüssig, und da auch der angewandte Apparat aus den allergewöhnlichsten Stücken zusammengesetzt ist, so glauben wir die Darstellung des Zinkäthyls auf so einfache Verhältnisse zurückgeführt zu haben, dafs wohl bald in keinem Laboratorium dieser merkwürdige Körper fehlen wird. Bei dem gegenwärtig niederen Preise des Natriums kann die Anwendung desselben kein ökonomisches Hindernifs sein.

Laboratorium zu Göttingen, den 23. Mai 1862.

Vorläufige Notiz über die Oxydation organischer Substanzen mittelst Brom und Wasser;

von *C. W. Blomstrand*,
Adjunct der Chemie in Lund.

Eine Abhandlung von L. Barth und H. Hlasiwetz**), wovon ich erst heute bei Empfang des Aprilhefts von Erlenmeyer's Zeitschrift für Chemie und Pharmacie in Kenntnifs gesetzt wurde, giebt mir die Veranlassung, sogleich eine vorläufige Mittheilung zu machen, welche ich anderenfalls noch etwas zu verzögern gedacht hatte.

Ein schon im Anfange des vorigen Jahres angestellter Versuch, die Bromverbindungen des Benzols zur weiteren Untersuchung darzustellen, hatte mich gelehrt, dafs dabei eine

*) Ein Versuch, durch Amalgamiren des Zinks statt durch Anätzen hierbei eine blanke Oberfläche zu erhalten, führte zu keinem günstigen Resultate.

**) Diese Annalen CXXII, 96. *D. R.*

Säure der aromatischen Gruppe gebildet wurde, leicht verständlicherweise durch Mitwirkung des Wassers des noch etwas feuchten Broms.

Durch eine längere wissenschaftliche Reise und die dadurch nöthig gemachten nachherigen Untersuchungen und Arbeiten waren die Versuche bis vor kurzer Zeit unterbrochen worden. Ich habe sie jetzt in etwas gröfserem Umfange wiederholt und bin dabei zu kaum erwarteten Resultaten gekommen.

Es ist schon lange bekannt, dafs die stärkeren Salzbilder bei Gegenwart von Wasser oder Alkalien kräftig oxydirend einwirken. Wie wenig aber diese Kenntnifs im organischen Gebiete der Wissenschaft von Nutzen gewesen ist, geht hinreichend aus dem folgenden Citate hervor. Es sagt nämlich W. Knop in seinem sehr vollständigen Handbuche der chemischen Methoden bei Beschreibung der Oxydationsmethode durch Chlor und Brom : „Bei organischen Verbindungen ist sie selten anwendbar, das Chlor erzeugt hier häufiger Chloride, gechlorte Substitutionsproducte; sehr oft zerstört es dieselben unter Bildung von Chloriden, Salzsäure und Kohlensäure.“ Ueber die Einwirkung des Broms wird weiter nichts gesagt.

Meine Methode ist ganz einfach. Ich behandele den zu oxydirenden Körper in einem lose zugedeckten geräumigen Kolben mit Wasser und Brom, das nach und nach zugesetzt wird. Bei Einwirkung des directen Sonnenlichts geht die Reaction mehr oder minder schnell von statten. Ob überhaupt oder nur in besonderen Fällen, je nach den Eigenschaften der angewendeten Substanz, sich zuerst besondere Substitutionsproducte bilden, die später weiter zersetzt werden, läfst sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Es bilden sich mittlerweile meistens saure Endproducte.

Wenn die Einwirkung nachgelassen hat, wasche ich entweder mit Wasser aus, wenn das Product schwer löslich ist,

sättige mit Alkali und fälle die Säure auf gewöhnliche einfache Weise; oder, wenn sich das Product leicht in Wasser löst, dampfe ich die erhaltene stark bromwasserstoffhaltige Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, bis die meiste Säure abgeraucht worden ist, sättige die mit Wasser versetzte Lösung mit Alkali und oder lieber mit kohlensaurem Kalk oder dergleichen. Es sei denn, dafs die Säure schon fertig gebildet war, oder durch die Einwirkung der Base aus einer bromhaltigen Verbindung entstand, wie es wenigstens bei einigen der Fall zu sein scheint; es läfst sich jetzt das betreffende Salz oder die Säure selbst oft direct ganz rein und farblos erhalten.

Ich möchte kaum zu bemerken brauchen, dafs diese Methode nicht bei einer jeden Körperklasse in Anwendung zu bringen sein könne, z. B. wo die Zersetzung leicht zu weit gehen kann, oder wo die Substanz eine besondere Vorliebe zur Bildung von sehr beständigen Substitutionsproducten zeigt, oder der Einwirkung schon für sich hartnäckig widersteht u. s. w. Dafs doch die Methode nicht ganz ohne Bedeutung werden könne, möchte aus den folgenden Beispielen hervorgehen.

Benzol giebt, wie schon angedeutet worden ist, wenigstens eine Säure, möglicherweise zu der gewöhnlichen aromatischen Reihe gehörend. Die Kraft der oxydirenden Einwirkung läfst sich einigermafsen daraus erkennen.

Toluol giebt zwei Säuren. Die eine, vielleicht noch bromhaltig, zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit des Ammoniaksalzes aus. Die andere, die in viel gröfserer Menge gebildet wird, zeigt grofse äufsere Aehnlichkeit mit der Benzoësäure.

Naphtalin läfst sich ungemein schwieriger aus dem Gebiete der gewöhnlichen Substitutionserscheinungen heraus-

rücken. Ich zweifle jedoch nicht, dafs auch daraus eine Säure erhalten werden könne.

Beim *Phenylalkohol* gilt in der Hauptsache dasselbe. Das Brom wirkt jedoch wenigstens bei weitem nicht ganz in gewöhnlicher Weise substituirend ein.

Mannit giebt eine starke Säure, Zuckersäure oder eine andere, die mit Kalk ein in harten farblosen Kryställchen anschiefsendes Salz bildet.

Gewöhnlicher *Zucker* giebt auch eine Säure, möglicherweise dieselbe, ohne dafs, wie es aus den sehr beiläufigen Versuchen hervorzugehen scheint, sich eine Spur von Oxalsäure bildet. Von Huminkörpern entsteht bei vorsichtiger Behandlung gar nichts. Die Reinheit und Nettheit der Reaction läfst sich daraus beurtheilen.

Glycerin giebt auch eine Säure mit löslichem Bleisalz. Ist doch weiter zu versuchen.

Harnsäure giebt eine Säure, deren ziemlich schwerlösliches Kalksalz in grofsen cubischen Krystallen anschiefst.

Albumin giebt zu dem Anscheine nach sehr eigenthümlichen Verbindungen Veranlassung, darunter eine vielleicht bromhaltige Säure u. s. w.

Wegen zufälligen Mangels an Brom habe ich bis weiteres die Versuche nicht fortführen können. Es war auch nicht meine Absicht, über die noch erhaltenen so sehr unvollständigen Resultate etwas zu berichten. Als ich aber erfuhr, dafs auf ziemlich ähnliche Weise aus Milchzucker eine neue Säure erhalten worden war, schien es mir geboten, die Mittheilung, wie sie jetzt da liegt, ohne weiteren Aufschub zu machen.

Die genannten Verfasser erhielten den Milchzucker mit Wasser und Brom im verschlossenen Raum, wie es scheint ursprünglich um die Substitutionserscheinungen zu studiren.

Die Methode durch Erhitzen mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohre ist übrigens nicht neu.

Für jetzt bin ich mit der Reindarstellung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls beschäftigt. Es läfst sich nicht ohne Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs in der ganzen Reihe ein jeder eine entsprechende Säure geben werde.

Ich möchte mir bis weiteres die vorher genannten Körper zur näheren Untersuchung in der besagten Richtung vorbehalten. Hlasiwetz und Barth haben schon die Bearbeitung des Glycerins auf ihre Weise angekündigt. Da sie aber bei Stärke, Cellulose und Zucker nur zu negativen Resultaten gekommen sind — aus Zucker erhielten sie z. B. eine aus humusartigen Producten dunkelbraune Flüssigkeit —, möchte ich mir auch für diese Körper die weitere Untersuchung nach meiner Methode zuerkennen können. Uebrigens habe ich auch mit Indigo, Azobenzid, Aceton und anderen Körpern Versuche eingeleitet, die noch zu wenig vorgeschritten sind, als dafs ich etwas darüber mittheilen könnte.

Lund in Schweden, den 7. Mai 1862.

Notiz über das Heidelberger Meteoreisen;

von *R. Wawnikiewicz.*

Vergangenen Herbst beobachtete ich am westlichen Abhange des Heiligenberges unweit Handschuchsheim bei Heidelberg, wo die dortige Kastanienpflanzung etwas südlich von der Fahrstrafse des Siebenmühlenthales an den Wald grenzt, in dem von Handschuchsheim zum Heiligenberge führenden

Hohlwege, dem Steckenwege, eine Eisenmasse, die augenscheinlich vom Regen aus der dem dortigen bunten Sandstein aufliegenden Lehmschicht herabgespült war und alle Spuren eines langjährigen Verweilens im feuchten Erdboden an sich trug.

Die in Prof. Bunsen's Laboratorium von mir ausgeführte Analyse dieser Eisenmasse läfst keinen Zweifel über den meteorischen Ursprung derselben, der auch in der physikalischen Beschaffenheit derselben eine unzweifelhafte Bestätigung findet.

Der Meteorit wog, nach möglichst vollständiger Entfernung der daran haftenden, verkittete Sandkörner enthaltenden Eisenrostschicht 342,1 Grm., und zeigte die knollige, abgerundet eckige Gestalt, welche dem Meteoreisen eigenthümlich zu sein pflegt; dabei war die Härte des Metalls so grofs, dafs es sich weder sägen, noch mit den härtesten Feilen bearbeiten liefs; es zeigte eine solche Sprödigkeit, dafs es durch einen kräftigen, mit einem schweren Hammer geführten Schlag zertrümmert werden konnte. Auf den eisengrauen, glänzenden, körnigen Bruchflächen zeigten sich häufige, unbestimmt gestaltete Höhlungen, deren Oberfläche mit einer traubigen schwarzen Rinde, wahrscheinlich von Eisenoxydul-oxyd, bekleidet war. Einzelne dieser Höhlungen zeigten sich, wiewohl nur selten, ganz erfüllt mit einer feldsparthartigen Masse, in denen sich hie und da kleinere Blasenräume erkennen liefsen. Durch Aetzen einer angeschliffenen und polirten Fläche traten die Widmanstätten'schen Figuren sehr ausgezeichnet hervor.

Nach längerem Erwärmen mit Salpetersäure löste sich das Eisen ohne alle Ausscheidung von Kohle oder Graphit auf, mit Zurücklassung weniger kleiner weifser Silicatkörner.

Bei dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich übelriechendes, schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas,

während nicht ganz 2 pC. eines mattschwarzen, nicht krystallinischen, mit jenen Silicatstückchen gemengten, Eisen, Nickel, Kobalt, Schwefel und Phosphor enthaltenden Pulvers zurückbleiben. Auch bei dem Auflösen dieses Pulvers in Königswasser schied sich weder Kohle noch Graphit aus. Durch Digestion des Eisens mit Jod unter Wasser wurde ein ähnliches Pulver erhalten, das sich indessen etwas abweichend bei der Behandlung mit Königswasser verhielt, indem sich daraus geringe Mengen einer flockigen, gelatinösen, durchscheinenden, dunkel-kaffeebraun gefärbten huminartigen Substanz ausschieden, die sich in Kalihydrat theilweise mit brauner Farbe löste, aus dieser Lösung durch Schwefelsäure wieder in braunen Flocken gefällt wurde, beim Erhitzen unter Zurücklassung von etwas Kieselerde verglimmte, und die wahrscheinlich von organischen, aus der Dammerde in die Hohlräume des Eisens eingedrungenen Substanzen herrührte.

Die in der nachstehenden Analyse unter *A* aufgeführten Bestandtheile umfassen die in verdünnter Schwefelsäure löslichen und mit dem entwickelten Wasserstoffgas entweichenden Stoffe, mit Ausnahme einer geringen Menge Kalkerde und Magnesia, die aus dem Silicatrückstand in *B* mit in Lösung versetzt waren und diesem Rückstande wieder hinzuaddirt wurden. *B* giebt die Analyse des in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Rückstandes. Der sich ergebende Verlust von 1,9 pC. rührt zum grofsen Theil von der Eisenoxyduloxydschicht her, welche die nicht metallglänzenden mattschwarzen Höhlungen des Metalls auskleidet, und von später aus dem feuchten Erdboden hinzugekommenem Eisenoxydhydrat, welches sich von den zur Untersuchung verwandten Bruchstücken nicht ganz entfernen liefs.

Fe	94,750		
Co und Ni	0,071		
Cu	0,047	96,311 = *A*	
Ph	1,229		
S	0,214		
Fe	0,722		
Ni und Co	0,039		
Cu	0,240		
Ph	0,027	1,789 = *B*	
S	0,026		
Silicatrückstand . . .	0,735		
		98,100.	

Man sieht aus dieser Zusammensetzung, dafs das Heidelberger Meteoreisen unter allen bisher bekannt gewordenen den geringsten Nickelgehalt aufzuweisen hat. Während das nickelärmste, von Shepard und von Clark analysirte Meteoreisen von Hommoney Creek bei Ashville noch mehr als 0,23 Nickel und Kobalt enthält, finden sich in dem von mir aufgefundenen nur gegen 0,1 pC. dieser Metalle.

Heidelberg, 22. März 1862.

Zur Nachweisung des Baryts und Strontians in Kalksteinen;

von Dr. *Engelbach*.

Das Interesse, welches sich für die Erforschung der Stoffe, die in kleinen Mengen als Bestandtheile von Gesteinen auftreten, kund giebt, seitdem in der Spectralanalyse ein so

unschätzbares Hülfsmittel für Untersuchungen dieser Art gewonnen worden ist, wird die Mittheilung einiger Beobachtungen motiviren, welche sich auf die Nachweisung des Baryts und Strontians und das Vorkommen derselben in Kalkgesteinen beziehen.

Bekanntlich werden in einem Gemenge der alkalischen Erden bei sehr vorwiegendem Kalkgehalt die Spectra des Baryts und Strontians viel leichter verdeckt, als man bei der Schärfe der Angabe des Spectroscops erwarten sollte. Mit dem von mir benutzten Instrumente (nach Mousson construirt, mit Prisma von Steinheil) werden Baryt und Strontian schon nicht mehr mit Sicherheit wahrgenommen, wenn ihre Menge weniger als $^{2}/_{1000}$ des Kalkes beträgt. Vollkommenere und lichtstarke Apparate gehen in der Empfindlichkeit wohl etwas weiter, machen aber gleichwohl, wie aus der Abhandlung der Herren Professoren Bunsen und Kirchhoff (Pogg. Ann. CX, 182) hervorgeht, in manchen Fällen ein vorläufiges Scheidungsverfahren nothwendig, als welches an der angeführten Stelle die Verwandlung in salpetersaure Salze und Ausziehen des Kalkes durch Alkohol angegeben ist.

Zur qualitativen Nachweisung erreicht man auf einem einfacheren Wege und, wie ich aus vergleichenden Proben schliefse, mit gröfserer Sicherheit denselben Zweck, wenn man den Baryt- und Strontiangehalt des Kalkes in einer kleinen Menge desselben concentrirt. Kohlensaurer Baryt und Strontian gehen, wenn sie mit viel kohlensaurem Kalk gemengt geglüht werden, viel leichter in caustische Oxyde über, als im reinen Zustande. Wird ein solches Glühproduct mit kochendem Wasser behandelt, so nimmt diefs die ganze Menge des Baryt- und Strontianhydrates, dagegen nur einen unbedeutenden, von dem Volum des angewandten Lösungsmittels abhängigen Antheil des Kalkhydrates auf.

Jene beiden Basen können demnach in der Lösung in einem hundert- und mehrfach gröfseren Verhältnifs zum Kalk enthalten sein, als in der ursprünglichen Substanz, so dafs, wenn anders die angewandte Menge genügt, jetzt selbst die gewöhnlichen Reagentien zu ihrer Erkennung ausreichen.

Eine Lösung, die auf 1000 Theile Chlorcalcium 1 Theil Chlorbaryum enthielt, gab verdampft bei der unmittelbaren Prüfung keine Andeutung eines Barytspectrums. Die Lösung wurde durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak gefällt, der krystallinisch gewordene Niederschlag getrocknet, stark geglüht und mit wenig destillirtem Wasser ausgekocht. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat liefs jetzt beim Verdunsten einen Rückstand, der nicht nur neben dem Kalkspectrum alle Linien des Baryts, selbst die zwei schwachen breiten bläulichen Streifen, die nicht benannt sind, andauernd zeigte, sondern auch schon ohne optische Hülfsmittel den Uebergang der anfangs intensiv rothgelben Kalkflamme in die vorwiegend gelbgrüne des Baryts unzweideutig erkennen liefs. Ein in demselben Verhältnifs gemischtes strontianhaltiges Chlorcalcium gab, eben so behandelt, die Strontianreaction noch intensiver.

Man kann demnach (natürlichen oder durch Zerlegung von Sulfaten, Silicaten u. s. w. erhaltenen) kohlensauren Kalk auf einen Gehalt an den anderen alkalischen Erden leicht in der Weise prüfen, dafs man ihn gepulvert in einem kleinen Platintiegel über dem Bunsen'schen Gebläse einige Minuten glüht, mit wenig destillirtem Wasser auskocht, die Flüssigkeit rasch durch ein benetztes Sternfilter trennt und entweder unter Salzsäurezusatz zur Trockne verdunstet, oder, was bei reichlichem Alkaligehalte vorzuziehen ist, zuerst mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak fällt, um den gewaschenen Niederschlag, wie dort die Chlormetalle, zu untersuchen.

2 oder 1 Grm. und selbst kleinere Mengen des Kalk-

carbonates genügen in der Regel. So lieferte z. B. der bei der Zerlegung von 3 Grm. Basalt von Gieſsen durch kohlensaures Ammoniak erhaltene Niederschlag nach dem angegebenen Verfahren ein intensives und lange andauerndes Baryt- und Strontianspectrum. — Daſs ferner die Extraction dieser beiden alkalischen Erden unter den genannten Umständen vollständig geschehen kann, läſst sich leicht durch Wiederholung des Verfahrens mit dem ausgelaugten Rückstande, oder durch fractionirte Fällung seiner Lösung durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak nachweisen.

Ich habe auf diesem Wege folgende Gesteine geprüft

I. 1) Marmor von Auerbach. 2) Kalkspath von Pargas in Finnland.

II. 3) Stringocephalenkalk von Gieſsen. 4) Dolomit von Gieſsen. 5) Kalkspath aus Zechstein von Büdingen. 6) Zechstein-Dolomit von Thalitter. 7) Dolomit von Osterode am Harz. 8) Dolomit vom Binnenthal (Wallis).

III. 9) Jurakalk von Salzbergen in Hannover.

IV. 10) Tertiärkalk von Rödchen bei Gieſsen. 11) Littorinellenkalk von Mainz. 12) Dolomitische Tertiärkreide von Garbenteich bei Gieſsen.

Alle geben bei Anwendung von 2 Grm. ein vollständiges Strontianspectrum, dessen Intensität und Dauer jedoch bei den Gesteinen der jüngeren Formationen (9 bis 12) ungleich gröſser ist, die es schon ohne Vorbereitung, jedoch mit dem Mousson'schen Instrumente nur schwach, wahrnehmen lassen. Und dieses Verhältniſs haben Versuche, die zur Abscheidung des Strontiangehaltes aus gröſseren Mengen der Kalksteine 3), 9) und 11) und zur annähernden Bestimmung desselben ausgeführt worden sind, bestätigt. Der Aetzkalk wurde hierzu mit destillirtem Wasser in dünne Kalkmilch verwandelt, zum Sieden erhitzt und die Mischung

bei Luftabschlufs der Ruhe überlassen; nach dem Decantiren des klaren Antheils wurde der Rückstand noch zweimal mit heifsem Wasser ausgelaugt und zuletzt abfiltrirt. Sämmtliche Auszüge sind sodann unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak auf ein kleines Volum verdampft, der Niederschlag gesammelt, gewaschen und aus dem Filtrate die Alkalien gewonnen worden. Der Niederschlag wurde nach der Abscheidung eines kleinen Eisengehaltes in salpetersaures Salz verwandelt, aus diesem durch eine wasserfreie Mischung von Alkohol und Aether der Kalk ausgezogen und der rückständige salpetersaure Strontian durch Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein dargestellt. Es lieferten so:

3) 5500 Grm. Stringocephalenkalk von Giefsen 0,974 Grm. salpetersauren Strontian, entsprechend 0,012 pC. an kohlensaurem Salz.

9) 250 Grm. Jurakalk von Salzbergen 0,300 Grm. salpetersauren Strontian, entsprechend 0,083 pC. an kohlensaurem Salz.

11) 6000 Grm. Tertiärkalk von Mainz 14,92 Grm. salpetersauren, entsprechend 0,173 pC. an kohlensaurem Strontian.

Die Anwesenheit des Baryts wurde auf dem angegebenen Wege nur in dem Zechsteinkalke 5) erkennt; doch läfst sich ein spurweises Vorkommen desselben auch in den anderen vermuthen, denn in der Mutterlauge von der Krystallisation des salpetersauren Strontians, sowohl aus dem Devonkalk 3), als aus Tertiärkalk 11) ist er durch das Spectroscop nachweisbar.

Ein ähnliches Verhältnifs wie für den Strontian besteht auch für den Gehalt der geprüften Kalksteine an Alkalien überhaupt und an Kali und Lithion insbesondere. Während die Gesteine 9) bis 12) die Lithionlinie α sehr deutlich und die Kalilinie α schwach zeigen, sind diese bei den Angehörigen der Zechsteinformation 5) bis 8) kaum und bei den Kalken 2) bis 4) nicht mehr sichtbar. — Aus den oben er-

wähnten Flüssigkeiten *) wurde das Gemenge der reinen schwefelsauren Alkalien gewonnen und als wasserfreies Salz gewogen.

5500 Grm. Kalk von Giefsen lieferten 2,208 Grm. Auf Natron, als den bei weitem vorwiegenden Bestandtheil berechnet, beträgt diefs 0,017 pC. Dieses Salz schliefst nun allerdings einen kleinen Kali- und Lithiongehalt ein, tritt aber an heifsen absoluten Alkohol keine wägbaren Mengen von letzterem ab.

177 Grm. Tertiärkalk von Mainz gaben dagegen 0,747 Grm. schwefelsaures Salz, entsprechend 0,19 pC. Natron. 12,93 Grm. dieses Sulfates, aus etwa 3000 Grm. Kalkstein, gaben mit absolutem Alkohol extrahirt 0,270 Grm. schwefelsaures Lithion, entsprechend 0,002 pC. der reinen Base.

So wenig diese Bestimmungen auf Genauigkeit Anspruch machen können, da ein vollständiges Erschöpfen und Auswaschen des Kalkhydrates bei gröfseren Mengen nicht leicht zu erreichen ist und sie folglich unter dem wahren Gehalte bleiben müssen, so sind doch die Resultate, da die Behandlung eine ganz gleichförmige gewesen, wenigstens vergleichbar und lassen für die geprüften Kalksteine den Schlufs zu, dafs der Gehalt an Lithion und an Alkalien überhaupt, sowie an Strontian in denen der älteren Formationen der kleinste

*) Bemerkenswerth ist der Salpetersäuregehalt der Kalksteine. Die wasserhelle, vom Niederschlage der kohlensauren alkalischen Erden getrennte Lösung der Alkalien gab beim Eindampfen zur Trockne einen dunkel gefärbten Rückstand, ob von einem Rückhalte des Aetzkalkes (der zu den Versuchen in gröfserem Mafsstabe im Kalkofen dargestellt war) an nicht völlig zerstörter organischer Materie, oder von der Einwirkung der Filter u. s. w. herrührend, lasse ich dahingestellt. Zum Schmelzen erhitzt entfärbte er sich augenblicklich und enthielt jetzt salpetrigsaures Salz, sowohl durch Jodkalium mit Essigsäure, als durch verdünnte Schwefelsäure zu erkennen. In dem Devonkalke von Giefsen ist der Gehalt gering, aber nachweisbar; viel gröfser dagegen im Tertiärkalke von Mainz.

ist und für die .jüngeren zunimmt. Andererseits scheint in Folge localer Einflüsse eine und dieselbe Formation in verschiedenen Gegenden nicht immer durch dieselben Stoffe characterisirt zu sein. Der Zechsteinkalk von Büdingen ist barythaltig, die Zechsteindolomite von Osterode, Thalitter und Wallis sind barytfrei und auch in ihrem Strontiangehalte nicht gleichförmig. Eine noch gröfsere Abweichung zeigen zwei, in Bezug auf die Zeit ihrer Bildung sich sehr nahestehende Silicatgesteine. Posidonomyenschiefer von Giefsen enthält in dem durch Säuren zersetzbaren Antheil nur Spuren von Lithion und Strontian, während Taunusschiefer (von Bingerbrück und von Friedberg) nicht nur merkliche Mengen von Baryt und Strontian führt, sondern sich auch durch einen verhältnifsmäfsig sehr grofsen Lithiongehalt vor allen Gesteinen, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, auszeichnet.

Ich verkenne übrigens nicht, dafs die Prüfung so weniger und einem engen Kreise entnommener Bildungen zu allgemeineren Folgerungen nicht berechtigt.

Ueber Sarkosin;

von *J. Volhard.*

Es ist bekannt *), dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochlor- oder Bromessigsäure Glycocoll entsteht. Substituirt man in dieser Reaction dem Ammoniak Methylamin, so erhält man eine Amidoverbindung, welche mit dem von

*) Perkin und Duppa, diese Annalen CVIII, 112; Cahours, daselbst CVII, 148.

Liebig *) aus dem Kreatin dargestellten Sarkosin identisch ist.

Chloressigsaures Aethyloxyd löst sich unter starker Erwärmung in einer concentrirten wässerigen Lösung von Methylamin. Wird diese Lösung, die viel überschüssiges Methylamin enthalten mufs, in zugeschmolzener Röhre auf 120 bis 130° erhitzt, so ist alles Chlor der Chloressigsäure in salzsaures Methylamin übergeführt. Nach dem Abdestilliren des freien Methylamins wurde die stark gelb gefärbte Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt und so lange in heftigem Sieden erhalten, unter zeitweiser Erneuerung des verdampften Wassers, bis kein Geruch nach Methylamin mehr bemerkbar war. Der Baryt wurde sodann durch Schwefelsäure möglichst genau ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbad zum Syrup eingedampft. Der dunkelbraune Syrup gesteht beim Erkalten zu einer Masse von Krystallnadeln, welche von einer braunen schmierigen Flüssigkeit durchdrungen ist. Man breitet die ganze Masse zwischen dicken Lagen von Fliefspapier aus und prefst sie stark. Nach ein bis zwei Tagen hat sich der unkrystallinische Theil ins Papier gezogen und eine fast farblose körnige Krystallmasse zurückgelassen, aus der man durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol reines salzsaures Sarkosin erhält.

Zur Darstellung der freien Basis löst man das salzsaure Salz in Wasser, zersetzt mit kohlensaurem Silber, filtrirt, kocht das Filtrat mit Thierkohle, welche etwas aufgelöstes Silber entfernt, und dampft im Wasserbad zum Syrup ein. Dieser Syrup scheidet einige Tage lang Krystalle von Sarkosin ab, bis er zuletzt durch freiwillige Verdunstung völlig erstarrt.

Die Krystalle sind farblose durchsichtige rhombische Säulen, von schwach süfslichem Geschmack, äufserst löslich

---

*) Diese Annalen LXII, 310.

in Wasser, schwer löslich in Alkohol; bei 100° getrocknet verändern sie ihr Aussehen nicht; in wenig höherer Temperatur schmelzen und sublimiren sie unzersetzt.

0,3677 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle gaben durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,5431 Kohlensäure und 0,2680 Wasser.

Für $C_3H_7NO_2$ *)	berechnet	gefunden
C	40,45	40,27
H	7,86	8,07.

Bringt man einen der Krystalle in eine kalt gesättigte Lösung von Sublimat, so löst er sich rasch auf und nach einigen Minuten sieht man die Flüssigkeit von einer Masse feiner durchsichtiger Nadeln durchzogen.

Das salzsaure Sarkosin, dessen Darstellung oben beschrieben ist, krystallisirt aus kochendem Alkohol in glänzenden durchsichtigen Nadeln.

0,4583 Grm. des bei 100° getrockneten salzsauren Salzes lieferten durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4928 Kohlensäure und 0,2808 Wasser.

Für $C_3H_7NO_2$, HCl	berechnet	gefunden
C	28,67	29,32
H	6,37	6,80.

Mit Platinchlorid bildet dasselbe ein prachtvolles Doppelsalz. Ich kann der von Liebig **) gegebenen Beschreibung des Sarkosinplatinchlorids weder ein Wort zusetzen, noch eins wegstreichen.

„Vermischt man eine Auflösung von salzsaurem Sarkosin mit einem Ueberschufs von Platinchlorid, so entsteht kein Niederschlag. Ueberläfst man diese Mischung dem freiwilligen Verdampfen, so bilden sich sehr bald breitgedrückte Octaëder von honiggelber Farbe, die oft $^1/_2$ Zoll breite

*) C = 12, H = 1, O = 16.

**) Diese Annalen LXII, 313.

Flächen zeigen, welche treppenförmig aufeinander sitzen. Mit einer Mischung von Alkohol und Aether läfst sich das überschüssige Platinchlorid leicht hinwegnehmen und die Krystalle können in dieser Weise ganz rein erhalten werden."

Ich erhielt auf einem *Uhrglas* einen Krystall, dessen Flächen $^1/_3$ Zoll breit waren.

Liebig stellt für das Sarkosinplatinchlorid die Formel auf : $C_3H_7NO_2 . HCl . PtCl_2 + H_2O$.

1) 0,5156 Grm. des lufttrockenen Platinsalzes verloren bei 100° 0,0308 = 5,9 pC.

2) 0,5219 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0325 = 6,2 pC., und hinterliefsen nach dem Glühen 0,1662 Platin = 31,44 pC.

Nach obiger Formel	berechnet	gefunden 1.	gefunden 2.
H_2O	5,70	5,9	6,2
Pt	31,51	—	31,44.

Hiernach ist aufser Zweifel gestellt, dafs der von mir erhaltene Körper einerlei ist mit Sarkosin.

Bildung und Constitution des Sarkosins lassen sich ausdrücken durch die folgende Gleichung :

$$CO\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\HO\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HCl + CO\left\{\begin{matrix}CH_2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}N\right)\\HO\end{matrix}\right.$$

Chloressigsäure Methylamin Sarkosin,

d. h. Sarkosin ist Methylamidoessigsäure.

Eine nähere Beschreibung der Verbindungen und Zersetzungen des Sarkosins werde ich in Kürze folgen lassen.

Das Sarkosin entsteht aus dem Kreatin unter Austritt von Harnstoff. Kreatin geht durch einfache Abgabe von Wasser leicht über in Kreatinin, wie umgekehrt Kreatinin leicht Wasser aufnimmt, um sich in Kreatin zu verwandeln.

Die Beziehungen zwischen Sarkosin und Kreatinin finden einen einfachen Ausdruck in folgenden Formeln für Kreatinin, die ohne weitere Erläuterung verständlich sein werden :

$CO\begin{cases} CH_2\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} N\right) \\ HO \end{cases}$ Sarkosin

$CO\begin{cases} CH_2\left(\begin{matrix}Cy\\CH_3\end{matrix}\right\} N\right) \\ H_2N \end{cases}$ oder $CO\begin{cases} CH_2\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} N\right) \\ \begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\Big\} N \end{cases}$ Kreatinin.

Der experimentellen Ausführung dieser Formeln, d. h. der künstlichen Darstellung des Kreatins und Kreatinins scheinen mir unübersteigliche Hindernisse nicht im Wege zu stehen. Ich hoffe auch hierüber bald Näheres mittheilen zu können.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe zu Marburg ausgeführt.

Ueber die Abscheidung der Chloralkalien und des Chlormagnesiums aus ihren Lösungen durch Salzsäure;

von Dr. *C. Schrader.*

Versuche, welche ich über die Abscheidung der Chlorverbindungen des Kaliums, Natriums und Magnesiums aus der wässerigen Lösung durch Einleiten von salzsaurem Gase angestellt habe, ergaben Resultate, welche ich im Folgenden zusammenfasse :

I.) Die Chlorverbindungen des Kaliums und des Natriums werden aus der wässerigen Lösung durch Sättigen derselben mit salzsaurem Gase theilweise abgeschieden. Aus einer die beiden Salze enthaltenden Lösung werden zuerst chlorkaliumreichere, später chlorkaliumärmere Doppelsalze abgeschieden.

II.) Wird eine Lösung, welche Chlorkalium und Chlornatrium nebst überschüssigem Chlormagnesium enthält, so weit mit salzsaurem Gas gesättigt, dafs sie 8–13 pC. des

letzteren enthält, so wird zunächst ein Salz gefällt, welches bis gegen die Hälfte der Menge des in Lösung gewesenen Chlorkaliums enthält; diese Ausscheidung ist magnesiumfrei und je nach Beschaffenheit des Rohmaterials an Chlorkalium reicher oder ärmer.

Bei weiterem Sättigen der von dieser ersten Ausscheidung resultirenden Mutterlauge mit salzsaurem Gase, bis 15–20 pC. von diesem in derselben enthalten sind, werden Niederschläge gewonnen, die bis $^1/_3$ des in der Lösung befindlichen Chlorkaliums enthalten. Diese bedeutend chlornatriumhaltige Abscheidung ist ebenfalls beinahe magnesiumfrei.

Die mit mehr als 20 pC. salzsaurem Gas gesättigten Lösungen liefern stets magnesiumhaltige Salze, welche nahezu den Rest des noch in Lösung verbliebenen Chlorkaliums und Chlornatriums enthalten.

III.) Meine Versuche bestätigen somit Marguerittе's Angabe *) nicht, nach welcher die Chlorverbindungen der Alkalimetalle aus ihren Lösungen durch Sättigen derselben mit salzsaurem Gase in der Art geschieden werden sollen, dafs zunächst sämmtliches Chlornatrium, später sämmtliches in der Lösung befindliche Chlorkalium gefällt werde, während das Chlormagnesium vollständig in Lösung bleibe.

Berlin im April 1862.

Ueber das Oel des Stinkthiers;

von Dr. *Swarts* aus Gent.

Das Secret der Analdrüsen des männlichen und des weiblichen nordamerikanischen Stinkthiers (wahrscheinlich

*) Compt. rend. XLIII, 50.

Mephitis mesomelas Licht.) ist ein sehr widerwärtig riechendes gelbes Oel, welches von diesen, unter gewöhnlichen Umständen nicht riechenden Thieren, wenn sie gereizt werden, entleert und wegen seines übelen Geruchs in Nordamerika sehr gefürchtet wird. Es ist bereits von Lassaigne untersucht worden, nach welchem es aus einem fetten und einem flüchtigen Oel besteht, in welchem letzteren er 8 pC. Schwefel fand. Durch Freunde in Neuyork mit einer kleinen Menge dieses Oels und drei kleinen Drüsenbeuteln versehen, benutzte ich diese Gelegenheit, dasselbe durch Herrn Dr. Swarts untersuchen zu lassen, indem alle schwefelhaltigen organischen Secretionsproducte durch ihre offenbare Beziehung zu dem Schwefelgehalt der Proteïnkörper besonderes physiologisches Interesse darbieten. So unvollständig wegen Mangels an hinreichendem Material die Resultate ausfielen, so sind sie doch merkwürdig genug, um diejenigen, die sich diese Substanz verschaffen können, zu weiteren Versuchen aufzufordern.

Dr. Swarts unterwarf zunächst die drei, ungefähr wallnufsgrofsen, mit Oel imprägnirten Beutel einer Destillation mit Wasser. Es ging ein farbloses, unangenehm wie organische Schwefelverbindungen riechendes Oel über, das auf kaltem Wasser schwamm, in warmem untersank, und beim Anzünden mit blaulicher Flamme und unter Bildung von schwefliger Säure verbrannte. Aus verschiedenen Umständen ging hervor, dafs es jedenfalls ein Gemenge von wenigstens zwei verschieden flüchtigen Körpern ist, deren Trennung aber bei so kleinen Mengen nicht möglich war. Die Bestimmung des Schwefelgehalts geschah nach der Methode von Carius. 0,164 Grm. Oel gaben 0,192 schwefelsauren Baryt, was einem Gehalt von 16 pC. Schwefel entspricht. Da die ganze Menge des Oels ungefähr nur einen Cubikcentimeter

betrug, so wurde eine weitere Untersuchung damit vorläufig aufgegeben.

Das aus Amerika erhaltene Oel, über dessen Gewinnung nichts zu erfahren war, war dunkelgelb, dünnflüssig und von höchst widerwärtigem, an Allylverbindungen erinnerndem Geruch, verschieden von dem des Oels aus den Beuteln. Bei der fractionirten Destillation gab es zwischen 105 und 110° ein farbloses, leicht bewegliches Oel von durchdringendem, mercaptanähnlichem Geruch. Das Thermometer stieg dann rasch auf 190 bis 200°, wo ein dickflüssigeres gelbliches Oel überging, dessen Geruch mehr dem des aus den Beuteln erhaltenen Oels ähnlich war. Als der Rückstand mit Wasser destillirt wurde, ging ein Oel über, das mit dem aus den Beuteln identisch zu sein schien, so dafs es den Anschein hat, als wäre das flüchtigere Oel aus den Beuteln schon abgedunstet gewesen. In diesem letzteren konnte indessen ebenfalls ein beträchtlicher, jedoch quantitativ nicht bestimmter Schwefelgehalt nachgewiesen werden. Die nähere Zusammensetzung gedenkt Dr. Swarts später noch auszumitteln.

Derselbe beschäftigte sich zunächst noch mit dem mit dem Oel übergegangenen Wasser, da dessen starker Geruch und dessen Eigenschaft, Metallsalze zu fällen, es als eine Auflösung von einem der Oele oder sonst einem Körper zu characterisiren schien. Nachdem es längere Zeit mit Bleioxydhydrat in Berührung gewesen war, hatte es seinen Geruch wesentlich verändert und es hatte sich Schwefelblei gebildet. Von diesem abfiltrirt, bewirkte es nun mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag. Mit diesem Salz wurde es ganz ausgefällt und der gesammelte Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Concentriren eine Chlorverbindung in feinen, sehr zerfliefslichen Prismen und von brennendem Geschmack. Ihre Lösung gab mit Platin-

chlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Derselbe war in siedendem Wasser löslich und krystallisirte beim Erkalten in schön gelben, glänzenden, langen Prismen. Einen ähnlichen krystallinischen gelben Niederschlag gab Goldchlorid. Durch die Einwirkung von Bleioxydhydrat auf den im Wasser gelösten Körper hatte sich also offenbar, unter Ausscheidung des Schwefels, eine organische Base gebildet, die mit Salzsäure ein krystallinisches zerfliefsliches Salz und mit Platin- und mit Goldchlorid krystallisirende Doppelsalze bildet. Diese Base ist, ähnlich dem Aethyl- und Methylamin, flüchtig. Die kleine Menge Materials gestattete nicht, sie rein zu erhalten; sie wurde aber, in Wasser aufgelöst, isolirt erhalten, als das salzsaure Salz mit Silberoxyd destillirt wurde. Die übergehende Flüssigkeit reagirte stark alkalisch, bildete über Salzsäure starke Nebel, hatte einen brennenden Geschmack und roch täuschend nach Thymianöl. Wie Ammoniak löste sie Chlorsilber und gab, nach dem Sättigen mit Salzsäure, das durch seine langen Prismen vom Ammoniumplatinchlorid so sehr verschiedene Doppelsalz.

Dieses Platinsalz gab bei der Analyse 28,7 pC. Platin. Es zeigte sich dabei, dafs sich beim Glühen des Salzes die salzsaure Base unzersetzt verflüchtigte. Dasselbe fand statt bei einem Versuch, den Stickstoff mit Natronkalk zu bestimmen, wodurch diese Bestimmung verloren ging. Nach dem Platingehalt berechnet würde der Stickstoff 4,08 pC. betragen. Eben so mifslang, wegen dieser Feuerbeständigkeit des salzsauren Salzes, eine versuchte Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Bei einem Versuch, das schwefelhaltige Oel für sich in die Base zu verwandeln, dadurch dafs es mit Bleioxydhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit bis nahe zu seinem Siedepunkt erhitzt wurde, bildete sich eine nur unbedeutende Menge Schwefelblei. Es mufs also vorläufig

unentschieden bleiben, ob die Base nur dann aus dem Oel entsteht, wenn es in Wasser gelöst ist, oder ob das Wasser, woraus sie entsteht, einen besonderen Körper aufgelöst enthält.

Schliefslich kann noch bemerkt werden, dafs das Stinkthieröl eine eigenthümliche Wirkung zunächst auf die Harnorgane zu haben scheint. Bei den Arbeiten damit, namentlich als er die Beutel mit Wasser destillirte und sie dabei viel berührt hatte, bekam Dr. Swarts, aufser sehr heftigem Kopfweh, starke Dysurie; sein mit Brennen abgehender Harn roch nach Moschus und setzte ein braunes, ebenso riechendes Sediment ab. Auch hatte seine Transpiration mehrere Tage lang den Geruch des Oels. *W.*

Ueber die Wirkung starken Drucks und niedriger Temperatur auf die s. g. permanenten Gase;

nach *Andrews* *).

Bei den Versuchen, über welche Andrews Mittheilung machte, wurden die starkem Druck zu unterwerfenden Gase in ein starkes Capillarrohr gebracht, welches die von ihnen etwa zu zeigenden Veränderungen beobachten liefs. Zuerst wurde die Spannkraft der Gase angewendet, welche bei der Electrolyse des Wassers entwickelt werden, und es gelang auf diese Art, das Sauerstoffgas auf $^1/_{300}$ von dem Volum zu comprimiren, welches es unter gewöhnlichem Luftdruck hat; später wurde derselbe Effect auch durch mechanische Mittel

*) Aus d. Verhandl. der 31. Versammlung der British Association for the Advancement of Science zu Manchester 1861 durch das Institut 1862, 36.

erreicht. Ein Compressionsapparat wurde vorgezeigt, dessen Wirkungen nur mit dem Widerstand, welchen die Capillarröhren gegen das Zersprengen bieten, ihre Grenze finden. Während die Gase so starkem Druck ausgesetzt waren, liefs Andrews auch noch die Kälte eines Gemisches von fester Kohlensäure und Aether auf sie einwirken. Atmosphärische Luft wurde durch Druck auf $^1/_{371}$ ihres ursprünglichen Volums comprimirt, und durch die vereinte Wirkung von Druck und Temperaturerniedrigung bis — 77° C. auf $^1/_{675}$, für welche letztere Compression die Dichtigkeit der Luft nicht viel kleiner war als die des Wassers. Sauerstoffgas wurde durch Druck allein auf $^1/_{324}$, durch Druck und Kälte zusammen auf $^1/_{554}$ comprimirt; Wasserstoff durch die vereinte Wirkung von Druck und Kälte auf $^1/_{500}$; Kohlenoxyd durch Druck allein auf $^1/_{278}$ und durch Druck und Kälte zusammen in demselben Grade comprimirt; Stickoxyd durch Druck auf $^1/_{310}$, und durch Druck und Temperaturerniedrigung bis — 107° C. (?) auf $^1/_{680}$. Bei keinem dieser Gase zeigte sich irgend etwas, was auf eine Verflüssigung hätte schliefsen lassen können. Die Volumverminderung war der angewendeten Druckkraft merklich proportional, bis die Gase auf $^1/_{500}$ o. $^1/_{350}$ ihres Volums comprimirt waren; bei noch stärkerer Compression fand etwas stärkere Volumverminderung, als die nach dem Druck zu erwartende, statt. Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas scheinen dem Druck gröfseren Widerstand zu leisten, als Sauerstoffgas und Stickoxydgas.

Ueber das essigsaure Cyan;

von *Schützenberger* *).

Bei der Einwirkung von Jodcyan auf essigsaures Silber bildet sich eine Masse, die beim Erhitzen detonirt **).

---

*) Im Ausz. aus Compt. rend. LIV, 154.

**) Vgl. diese Annalen CXX, 118.

Schützenberger hat jetzt zur Darstellung des essigsauren Cyans $C_4H_3(C_2N)O_4$ versucht, Chloracetyl auf cyansaure Salze einwirken zu lassen. Chloracetyl wirkt auf cyansaures Silber lebhaft ein, so dafs das Gefäfs zweckmäfsig mittelst einer Kältemischung abgekühlt wird; man erhält dann, ohne dafs sich etwas verflüchtigte, eine trockene pulverige Masse, die bis zu 90° erwärmt Nichts verdampfen läfst, aber oberhalb 100° stetig Kohlensäure entwickelt, während eine farblose, stark und stechend riechende, bei 80 bis 85° siedende Flüssigkeit *A* übergeht; zuletzt geht bei höherer Temperatur eine ölige, zu einer aus weifsen Nadeln bestehenden krystallinischen Masse erstarrende Substanz *B* über.

Das pulverige Product enthält nach Schützenberger essigsaures Cyan $C_4H_3(C_2N)O_4$, wahrscheinlich in einer festen Modification. Durch das Erhitzen werde dieses theilweise zu flüssigem essigsaurem Cyan umgewandelt, theilweise zu Kohlensäure und Cyanmethyl zersetzt ($C_6H_3NO_4 = C_2O_4 + C_4H_3N$). Die Flüssigkeit *A* ist nach ihm eine Mischung von essigsaurem Cyan und Cyanmethyl, die sich, da sie nahezu bei derselben Temperatur sieden, nicht durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen; bei der Einwirkung von Wasser auf diese Flüssigkeit entwickelt sich in Folge der Zersetzung des essigsauren Cyans Kohlensäure und bildet sich Acetamid ($C_6H_3NO_4 + 2\,HO = C_2O_4 + C_4H_5NO_2$), und das Cyanmethyl kann nun isolirt werden.

Das Product *B* zeigte im Wesentlichen die Eigenschaften des Acetamids; Schützenberger betrachtet es auf Grund seiner Analysen als Diacetamid und dieses als entstanden durch die Einwirkung des essigsauren Cyans auf Essigsäurehydrat, welches letztere sich in Folge tiefer eingreifender Zersetzung gebildet habe ($C_6H_3NO_4 + C_4H_4O_4 = C_8H_7NO_4 + C_2O_4$).

Erhitzt man das Product der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf cyansaures Silber oder cyansaures Blei, so tritt eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure ein und es geht Cyanphenyl über, nach Schützenberger in Folge der Zersetzung erstgebildeten benzoësauren Cyans ($C_{14}H_5(C_2N)O_4$) nach der Gleichung :

$$C_{16}H_5NO_4 = C_2O_4 + C_{14}H_5N.$$

Ausgegeben den 30. Juli 1862.

Fig. 4.

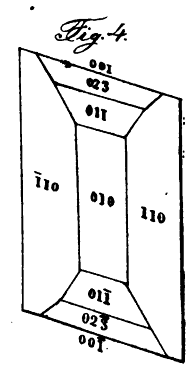
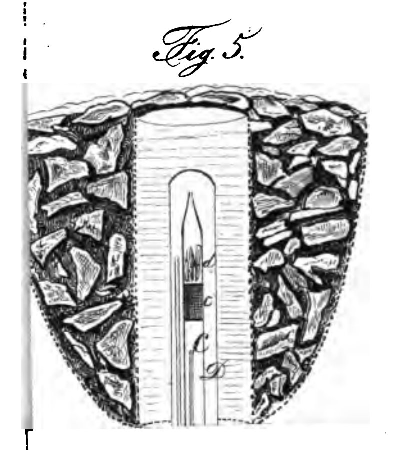


Fig. 5.



S
C
ei
le
K
si
bi
10
st
si
ei
st

es
M
flü
le
Di
re
se
vo
au
de
(C
ka

de
se
du
hy
Ze
+

au
ha
ph
se
na

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Einwirkung von Jod auf einige organische Schwefelverbindungen;

von *Aug. Kekulé* und *E. Linnemann.*

Die Versuche, die wir im Folgenden mittheilen wollen, sind durch eine Vorstellung veranlafst worden, die wir uns über die Art der Entstehung und über die Constitution einiger organischer Schwefelverbindungen gebildet hatten.

Man erinnert sich der eigenthümlichen Körper, die schon Desains durch Einwirkung von Jod auf die Salze der Xanthogensäure und auf die analogen Methyl- und Amylverbindungen erhalten hat, und die Debus später ausführlicher untersuchte. Man weifs, dafs von dem letztgenannten Forscher eine entsprechende Verbindung auch aus den Salzen der Aethylmonosulfocarbonsäure erhalten wurde. Die so dargestellten Körper, obgleich offenbar durch ausnehmend einfache Reactionen erzeugt, haben seither allen theoretischen Betrachtungen eigenthümliche Schwierigkeiten entgegengesetzt. So sagt Debus *) gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung über diesen Gegenstand : „die Desains'sche Verbindung würde sich ansehen lassen als :

*) Diese Annalen LXXII, 23.

$AeO_2, 2\,CS_2$ oder $AeO, C_2\left\{\begin{matrix}S_4\\O\end{matrix}\right.$;

nach der von Berzelius aufgestellten Theorie könnte man diesen Körper als eine Verbindung von kohlensaurem Aethylbioxyd mit Aethylbisulfocarbonat, nach der Formel :

$$AeO_2, 2\,CO_2 + 2\,AeS_2, 2\,CS_2$$

betrachten.“ Die aus äthylmonosulfocarbonsauren Salzen dargestellte Verbindung läfst natürlich dieselbe Interpretation zu. Debus führt in einer zweiten Abhandlung *) beide Substanzen auf als :

$AeO_2, 2\,CS_2$ saures schwefelkohlensaures Aethylbioxyd (Aethylbioxysulfocarbonat).

$AeS_2, 2\,CO_2$ saures kohlensaures Aethylbisulfuret.

Diese Auffassung, obgleich sie mit den Grundsätzen der dualistischen Anschauung im Widerspruch steht, insofern sie ein Bioxyd oder ein Bisulfid als die Rolle der Basis spielend annimmt, wurde seitdem von den meisten Chemikern beibehalten; aber man hat doch bisweilen auf das Unwahrscheinliche dieser Vorstellung aufmerksam gemacht **).

Die Gerhardt'sche Typentheorie war in Erklärung dieser Verbindungen nicht glücklicher; und die von Gerhardt selbst gebrauchten Formeln ***) :

Persulfure éthyl-sulfocarbonique	$C_2O_4 \| C_4H_5S_2$
(bicarbonate de bisulfure d'éthyle) . . .	$C_2O_4 \| C_4H_5S_2$
Persulfure éthyl-disulfocarbonique . . .	$C_2O_4 \| C_4H_5S_2$
(bioxysulfocarbonate d'éthyle)	$C_2S_4 \| C_4H_5S_2$

weichen von den früher benutzten im Grund nur darin ab, dafs sie die Moleculargröfse verdoppeln.

Auch den späteren Anhängern der neueren Typentheorie scheint die wahre Natur dieser Verbindungen entgangen zu

*) Diese Annalen LXXV, 145.

**) Kolbe, Lehrbuch der org. Chemie I, 218 bis 219.

***) Gerhardt, Traité de Chim. org. I, 171.

sein. So sagt z. B. Limpricht in seinem trefflichen Lehrbuch *) : „Wir müssen gestehen, dafs uns die Constitution der Verbindung : $C_6H_{10}O_2S_4$, von Debus Aethylbioxysulfocarbonat genannt, noch unbekannt ist und dafs es daher auch an einem passenden Namen für dieselbe fehlt"; und später : „für die Verbindung : $C_6H_{10}O_4S_2$ wagen wir noch nicht eine rationelle Formel aufzustellen".

Es schien uns nun, als ob aus der Bildungsweise der betreffenden Verbindungen eine höchst einfache Ansicht über ihre chemische Natur abgeleitet werden könne **). Die Bildung dieser Körper erklärt sich nämlich in folgender Weise. Wenn Jod auf ein äthylmonosulfocarbonsaures oder ein äthyldisulfocarbonsaures Salz einwirkt, so entzieht ein Molecul Jod zwei Moleculen des angewandten Salzes die zwei Atome Metall, um zwei Molecule Metalljodid zu erzeugen. Die Reste der beiden organischen Molecule vereinigen sich, indem jeder gewissermafsen die Rolle eines einatomigen Radicals spielt, und es entsteht so eine Substanz, die, im Sinn der Wasserstoffsäuretheorie, die Zusammensetzung des Radicals der angewandten Säure zeigt :

Aethylmonosulfocarbonsäure $C_3H_5O_2S, H$ giebt : $\left.\begin{matrix} C_3H_5O_2S \\ C_3H_5O_2S \end{matrix}\right\}$ Aethylmonosulfocarbonsulfid.

Aethyldisulfocarbonsäure $C_3H_5OS_2, H$ giebt : $\left.\begin{matrix} C_3H_5OS_2 \\ C_3H_5OS_2 \end{matrix}\right\}$ Aethyldisulfocarbonsulfid.

Drückt man die angewandten Säuren durch typische Formeln aus, welche die Säuren, als einbasisch, vom einfachen Wassertypus herleiten, so hat man :

$\left.\begin{matrix} C_3H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} S$ Aethylmonosulfocarbonsäure

$\left.\begin{matrix} C_3H_5OS \\ H \end{matrix}\right\} S$ Aethyldisulfocarbonsäure

*) Limpricht, Lehrbuch der org. Chemie I, 368 u. 370.

**) Vgl. auch Kekulé, Lehrb. d. org. Chemie I, 720 u. 723.

und für die durch Einwirkung von Jod entstehenden Substanzen :

$$\left.\begin{array}{l} C_5H_5O_2 \\ C_5H_5O_2 \end{array}\right\} S_2 \qquad\qquad \left.\begin{array}{l} C_5H_5OS \\ C_5H_5OS \end{array}\right\} S_2$$

Aethylmonosulfocarbonsulfid — Aethyldisulfocarbonsulfid.

So geschriebene Formeln zeigen deutlich, dafs die durch Einwirkung des Jods entstehenden Producte Bisulfide sind. Man sieht leicht, dafs sie sich zu den entsprechenden Säuren genau eben so verhalten, wie das Aethylbisulfid zum Mercaptan.

Diese einfache Analogie wird wieder einigermafsen verhüllt, wenn man die betreffenden Säuren durch weiterauflösende rationelle Formeln ausdrückt; das heifst, durch Formeln, welche an die Entstehung dieser Körper aus Schwefelkohlenstoff und an ihre Beziehungen zu den Aethern der Kohlensäure erinnern.

Man hat dann für die Säuren selbst die folgenden Formeln :

Typus	Aethylmonosulfocarbonsäure	Aethyldisulfocarbonsäure
$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} S \end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C''O \end{array}\right\} O \; \left.\begin{array}{l} \\ H \end{array}\right\} S$	$\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C''S \end{array}\right\} O \; \left.\begin{array}{l} \\ H \end{array}\right\} S$

und für die durch Einwirkung von Jod entstehenden Bisulfide :

Typus	Aethylmonosulfocarbonsulfid	Aethyldisulfocarbonsulfid
$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} S_2 \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$	$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C''O \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} \\ C''O \end{array}\right\} S_2 \\ C_2H_5 \} O \end{array}$	$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C''S \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} \\ C''S \end{array}\right\} S_2 \\ C_2H_5 \} O \end{array}$

Bei dieser Schreibweise der Formeln tritt nun eine vollständige Analogie der beiden Aethylsulfocarbonsäuren mit der unterschwefligen Säure hervor, die bekanntlich, nach Odling's Vorschlag, von der neuen Typentheorie ebenfalls dem intermediären Typus : $H_2O + H_2S$ zugezählt wird. Die aus der unterschwefligen Säure, oder vielmehr aus ihren

Salzen, durch Einwirkung von Jod entstehende Tetrathionsäure erscheint dann den erwähnten Aethylsulfocarbonsulfiden vollständig analog :

Typus	Unterschweflige Säure	Typus	Tetrathionsäure
$\begin{Bmatrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\end{Bmatrix}$	$\left.\begin{matrix}H\\S''\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\S\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\S_2\\\Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}H\\S''\Theta_2\\S''\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\S_2\\\Theta\end{matrix}$

Aus den angeführten Beispielen haben wir durch Verallgemeinerung den Schlufs ziehen zu können geglaubt, dafs bei Einwirkung von Jod auf metallhaltige Schwefelverbindungen in all den Fällen, in welchen der Schwefel dem Typus zugehört (also bei Kohlenstoffverbindungen dann, wenn der Schwefel nur durch die Hälfte seiner Affinität direct mit dem Kohlenstoff verbunden ist), eine Reaction in der Weise eintritt, dafs zwei Molecule der Schwefelverbindung sich unter Austritt von zwei Atomen Metall zu einem Molecul eines Bisulfids vereinigen. Die bis jetzt bekannten Reactionen der Art schienen uns aber defshalb nicht vollständig beweisend, weil die untersuchten Körper nicht hinlänglich einfach zusammengesetzt sind. Sie gehören nicht dem einfachen Wassertypus (Typus : H_2S), sondern dem intermediären Typus : $H_2\Theta + H_2S$ an; und man mufs daher annehmen, dafs für sie die Einwirkung des Jods sich nur auf diejenige Seite des Moleculs erstreckt, in welcher der Schwefel enthalten ist. Es schien uns daher nöthig, die Einwirkung des Jods auf einfachere Schwefelverbindungen zu untersuchen, und wir haben dazu zunächst die einfachsten Sulfhydrate der organischen Chemie, das Aethylsulfhydrat (Mercaptan) und das Acetylsulfhydrat (Thiacetsäure) gewählt.

Einwirkung von Jod auf Natriummercaptid. — Trägt man in eine wässerige Lösung von Natriummercaptid allmälig Jod ein, so findet unter Wärmeentwickelung eine lebhafte

Reaction statt. Die Farbe des Jods verschwindet und es scheidet sich eine ölartige, auf der Salzlösung schwimmende Flüssigkeit aus, die alle Eigenschaften des *Aethylbisulfids* besitzt. Wendet man etwas weniger Jod an, als zur vollständigen Zersetzung nöthig ist, so ist die Reinigung des Productes ausnehmend leicht. Das mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Oel geht fast vollständig bei 151 bis 152^0 über; der Siedepunkt des Aethylbisulfids ist 151^0.

Bei einer Schwefelbestimmung gaben 0,2658 Grm. 1,0129 Grm. schwefelsauren Baryt, wonach die Substanz 52,26 pC. Schwefel enthält. Das Aethylbisulfid enthält 52,45 pC.

Einwirkung von Jod auf thiacetsaure Salze. — Zur Darstellung der Thiacetsäure haben wir uns der Methode bedient, die der eine von uns vor längerer Zeit angegeben hat *). Nach mehrfachen Versuchen haben wir es zweckmäfsig gefunden, in der folgenden Weise zu verfahren. Man bringt 300 Grm. Fünffach-Schwefelphosphor **) und 108 Grm. Essigsäurehydrat in eine Retorte, die so gewählt ist, dafs das Gemisch möglichst genau die Hälfte der Retorte erfüllt. Man erhitzt dann bis die Reaction eintritt, nimmt die Lampe weg und fängt nur den Theil des Productes auf, der durch die bei der Reaction selbst erzeugte Wärme überdestillirt. Wir haben so aus 650 Grm. Essigsäure und 1800 Grm. Schwefelphosphor, bei einmaliger Rectification des Productes, 240 Grm. reine und völlig farblose, bei 92 bis 95^0 siedende Thiacetsäure erhalten und aufserdem etwa die gleiche

*) Diese Annalen XC, 309.

**) Zur Darstellung des Phosphorpentasulfids aus amorphem Phosphor und Schwefel ist es vortheilhaft, statt der Schwefelblumen gepulverten Stangenschwefel anzuwenden; die Reaction ist dann weit weniger lebhaft und man kann ohne Nachtheil sehr grofse Mengen auf einmal darstellen.

Menge einer weniger reinen, bei 95 bis 110° siedenden Säure *).

Wir haben die Einwirkung des Jods auf das Natron-, das Kali- und das Barytsalz der Thiacetsäure versucht. Die Reaction ist bei den drei Salzen dieselbe; es entsteht Metalljodid und Acetylbisulfid :

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\M\end{matrix}\right\}S + J_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S_2 + 2\,MJ.$$

Zur Darstellung des Acetylbisulfids trägt man in die schwach saure Lösung eines thiacetsauren Salzes unter Umschütteln allmälig Jod ein. Man kann ohne Nachtheil so lange Jod zufügen, bis die braune Farbe anfängt beständig zu werden; man hat dann nur nöthig, durch Zusatz von etwas thiacetsaurem Salz das überschüssige Jod wieder wegzunehmen. Während der Einwirkung scheidet sich am Boden des Gefäfses eine gelbe Flüssigkeit aus, die unreines Acetylbisulfid ist. Dieses Rohproduct enthält freien Schwefel, der durch Einwirkung des Wassers auf das Acetylbisulfid entsteht. Seine Reinigung wird dadurch besonders erschwert, dafs es bei der Destillation vollständige Zersetzung erleidet und dafs es bei Einwirkung von Wasser allmälig zersetzt wird.

Die Reinigung des Acetylbisulfids gelingt am besten auf folgende Weise. Man wascht das Rohproduct mit kaltem Wasser, trocknet über Chlorcalcium und filtrirt ab. Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, die bei Winterkälte allmälig

*) Es ist nach unseren Erfahrungen bei Darstellung der Thiacetsäure durchaus ungeeignet, das Gemenge von Schwefelphosphor und Essigsäure längere Zeit mit aufsteigendem Kühlrohr zu erhitzen, wie diefs Ulrich vorschreibt (diese Annalen CIX, 273). Die Thiacetsäure erleidet schon bei jeder Rectification eine geringe Zersetzung; sie zersetzt sich leicht, wenn man sie mit Schwefelphosphor oder den bei ihrer Darstellung entstehenden phosphorhaltigen Producten erhitzt. In der That erhielt auch Ulrich nur etwa den fünften Theil vom Gewicht der angewandten Essigsäure.

krystallinisch erstarrt. Das dem Chlorcalcium anhaftende Product kann man in Aether oder in Schwefelkohlenstoff lösen; oder man kann auch vor dem Trocknen Aether oder Schwefelkohlenstoff zusetzen. Das angewandte Lösungsmittel wird dann durch Verdunsten im luftleeren Raum entfernt. Das so erhaltene Acetylbisulfid ist immer noch gelb gefärbt und enthält noch überschüssigen Schwefel. Es ist flüssig über 20° und erstarrt vollständig bei etwa 0°. Setzt man es längere Zeit einer Temperatur von 15 bis 17° aus, so krystallisirt es zum Theil. Man giefst dann die Flüssigkeit von den Krystallen ab und wiederholt dieselbe Operation mehrmals mit dem flüssig gebliebenen Theil und mit den durch Wärme geschmolzenen Krystallen. Die Krystalle sind jedesmal weniger gefärbt und weniger durch freien Schwefel verunreinigt, als der flüssig gebliebene Theil; aber eine vollständige Reinigung kann so nicht erzielt werden. Diese gelingt nur in folgender Weise. Man löst die durch Krystallisation gereinigte Substanz in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff und setzt die Lösung der Kälte aus. Man erhält so direct keine Krystalle; wenn man aber in die abgekühlte Lösung ein kleines Stück von festem Acetylbisulfid einbringt, so entstehen allmälig grofse farblose und völlig durchsichtige Krystalle, die meist sehr schön ausgebildet und bisweilen 2 Centimeter lang und $^1/_2$ Centimeter dick sind.

Das reine Acetylbisulfid schmilzt bei 20°; es besitzt einen eigenthümlichen, wenig hepatischen Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Von Wasser wird es schon in der Kälte allmälig zersetzt; die Zersetzung erfolgt rasch beim Kochen; es scheidet sich freier Schwefel aus, während die Lösung Thiacetsäure enthält, die leicht an ihrem characteristischen Bleisalz erkannt wird. Alkalien und kohlensaure Alkalien zersetzen es rasch. Von concentrirter Salpetersäure

wird es augenblicklich mit explosionsartiger Zersetzung zerstört. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entsteht Schwefelsäure und Essigsäure; eine organische Sulfosäure konnte unter den Oxydationsproducten nicht aufgefunden werden. Auch durch Hitze erleidet das Acetylbisulfid Zersetzung. Unterwirft man es der Destillation, so geht bei 93^0 Thiacetsäure über; das Thermometer steigt dann fortwährend, bis 160^0, die Destillate werden immer dunkler gefärbt und in der Retorte bleibt eine mit freiem Schwefel gemischte Kohle. Die höher siedenden Antheile dieses Destillats zeigen eine grofse Aehnlichkeit mit dem Rückstand, der bei der Rectification der Thiacetsäure selbst zuletzt übergeht. Sie geben wie dieser Rückstand stark riechende und heftig zu Thränen reizende Dämpfe, und scheinen einen eigenthümlichen Körper zu enthalten, der, wie es scheint, auch noch bei anderen Zersetzungen der Thiacetsäure, z. B. bei trockener Destillation des thiacetsauren Blei's oder bei Einwirkung von Quecksilber auf Acetylbisulfid entsteht.

Den zuletzt erwähnten Versuch, Einwirkung von Quecksilber auf Acetylbisulfid, hatten wir in der Hoffnung angestellt, dem Acetylbisulfid den Schwefel entziehen zu können, um so das Radical Acetyl zu isoliren. Wir fanden, dafs sich schon bei Temperaturen, die weit niedriger sind als der Siedepunkt des Wassers, leicht Schwefelmetall bildet; aber es gelang nicht, ein schwefelfreies Product zu erhalten.

Zwei mit reinem Acetylbisulfid ausgeführte Schwefelbestimmungen gaben folgende Resultate :

1) 0,2572 Grm. gaben 0,8022 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,2838 „ „ 0,8882 „ „ „

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S_2$ verlangt :

	Theorie	Versuch 1)	Versuch 2)
S	42,66	42,78	42,91.

Da wir von der Darstellung der Thiacetsäure noch eine beträchtliche Menge annähernd reiner Säure zur Verfügung hatten, haben wir es für geeignet gehalten, noch einen weiteren Versuch anzustellen, der uns, von theoretischem Gesichtspunkt aus, nicht ganz ohne Interesse schien.

Man weifs, dafs von den strengen Anhängern der neuen Typentheorie öfter behauptet wurde, eine einbasische Säure, die sich vom einfachen Wassertypus ableitet, sei nicht fähig durch directen Wasserverlust das zugehörige Anhydrid zu erzeugen. Man hielt eine solche Reaction für unmöglich, weil das Molecul des Säurehydrats kein fertig gebildetes Wasser enthält. Man sieht nun leicht ein, dafs ein Argument der Art nur wenig Werth besitzt, denn es könnte in gewissen Fällen vorkommen, dafs zwei Molecule des Säurehydrats durch wechselseitige Zersetzung in Wasser und Anhydrid zerfallen :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Zersetzungen dieser Art sind in der That für viele Fälle beobachtet worden, und wenn sie bei den fetten Säuren nicht stattfinden, so hat diefs offenbar seinen Grund nur darin, dafs durch die im betreffenden Fall herrschenden Affinitäten eher eine Zersetzung in umgekehrtem Sinn stattfindet; d. h., dafs das Anhydrid mit Wasser doppelte Zersetzung zeigt, um so zwei Molecule des Hydrats zu erzeugen. Man kann vom allgemeinen Standpunkt aus vorhersagen, dafs es durch Modification der in den Verbindungen enthaltenen Elemente gelingen mufs, die Affinitäten so umzuändern, dafs dieselbe typische Zersetzung im umgekehrten Sinn verläuft. Wenn man z. B. in der oben gegebenen Gleichung den typischen Sauerstoff durch Schwefel und den Wasserstoff durch Blei ersetzt, so hat man :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}S$$

Thiacets. Blei — Thiacets. Blei — Thiacetsäureanhydrid

und man wird es in diesem Fall gewifs für wahrscheinlicher halten, dafs das thiacetsaure Blei in Schwefelblei und Thiacetsäureanhydrid zerfällt, als dafs sich umgekehrt Schwefelblei mit Thiacetsäureanhydrid zu thiacetsaurem Blei vereinigt.

Der Versuch hat gezeigt, dafs die Reaction wirklich in diesem Sinne erfolgt, aber die Zersetzung des thiacetsauren Blei's ist nicht so einfach, als es hätte erwartet werden dürfen; vielleicht nur weil das Thiacetsäureanhydrid selbst beim Erhitzen Zersetzung erleidet. Erhitzt man nämlich trockenes thiacetsaures Blei, so tritt bei 150° Zersetzung ein; es entsteht Schwefelblei und eine überdestillirende Flüssigkeit, die indefs bei der Rectification keinen constanten Siedepunkt zeigt. Der bei 120° siedende Theil (Siedepunkt des Thiacetsäureanhydrids) besitzt die Eigenschaften und annähernd auch die Zusammensetzung des Thiacetsäureanhydrids. Es ist ein gelbgefärbtes Oel von dem characteristischen Geruch des Thiacetsäureanhydrids. Es ist unlöslich in Wasser und zerfällt in Berührung mit Wasser in der Kälte langsam, rasch beim Kochen, unter Bildung von Thiacetsäure. Eine Schwefelbestimmung gab 14,78 pC. Schwefel; das Thiacetsäureanhydrid enthält 15,68 pC.

Bei Erwähnung dieses Versuches glauben wir noch darauf aufmerksam machen zu müssen, dafs er nicht gerade als absolut beweisend für die Frage, zu deren Lösung er angestellt wurde, angesehen werden kann. Da nämlich das Blei selbst mindestens für zweiatomig gehalten werden mufs, so könnte man es für nöthig erachten, die Formel des thiacetsauren Blei's zu verdoppeln; und man könnte für sein Zerfallen darin eine Erklärung finden, dafs das Molecul neben Schwefelblei Thiacetsäureanhydrid enthält, und dafs es somit,

gerade so wie die Hydrate der zweibasischen Säuren, sich durch Spaltung zersetzen kann :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \\ \overset{''}{Pb} \end{matrix}\right\} S_2 \quad = \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} S \quad + \quad \overset{''}{Pb}S.$$

Das thiacetsaure Silber, welches man zu demselben Versuch hätte verwenden können, zersetzt sich leider mit solcher Leichtigkeit, dafs es nicht wohl in gröfseren Mengen erhalten werden kann. Das thiacetsaure Kali aber widersteht sehr hohen Temperaturen; es kann bis etwa 200⁰ erhitzt werden ohne sich zu zersetzen und es verwandelt sich dann in eine schwarze Masse, ohne flüchtige Producte zu erzeugen.

Die Bildung des Acetylbisulfids durch Einwirkung von Jod auf thiacetsaure Salze und die entsprechende Bildung des Aethylbisulfids aus Mercaptan scheinen uns hinlänglich beweisend für die Richtigkeit der Ansicht, die wir oben über die Art der Einwirkung des Jods auf eine gewisse Klasse von Schwefelverbindungen ausgesprochen haben.

Man kann daher jetzt mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dafs die Aethylmonosulfocarbonsäure dem Typus : $H_2O + H_2S$ zugezählt, und dafs in ihr das Radical Carbonyl angenommen werden mufs; mit anderen Worten, dafs sie durch die erste der folgenden zwei Formeln ausgedrückt werden mufs :

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \overset{''}{C}O \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \\ \}S \end{matrix} \quad \text{statt} \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ \overset{''}{C}S \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix}$$

Man kann ferner die Tetrathionsäure durch eine typische Formel darstellen, welche in einfacher Weise ihre Beziehungen zur unterschwefligen Säure ausdrückt, und welche ferner an ihre Beziehungen zu den übrigen Säuren des Schwefels erinnert, in denen die Typentheorie das Radical Sulfuryl : $\overset{''}{S}O_2$ annimmt.

Wir halten es für geeignet, bei der Gelegenheit typische Formeln mitzutheilen, durch welche die neuere Typentheorie die verschiedenen Sauerstoffsäuren des Schwefels ausdrücken kann. Wir glauben aber dabei die Erklärung abgeben zu müssen, dafs unserer Ansicht nach die Typentheorie in ihrer Anwendung auf Mineralchemie, in den meisten Fällen wenigstens, keine wesentlichen Vortheile darbietet; dafs es vielmehr geeignet ist, sich, wie diefs Odling thut, mit rein empirischen Formeln zu begnügen, die dann aber synoptisch, d. h. so geschrieben werden müssen, dafs sie Analogieen und Beziehungen klar hervortreten lassen, oder aber, dafs man, wenn man in der Erklärung der chemischen Phänomene weiter gehen will, die Principien der Theorie der Atomigkeit der Elemente annehmen mufs, wie diefs der eine von uns schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat.

In der Mineralchemie bietet, wie erwähnt, die typische Anschauung nur selten besondere Vorzüge dar; unter diesen wenigen Beispielen befinden sich aber gerade die Säuren des Schwefels, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht.

Typus	H_2	$H_2\Theta$	H_2S
	$\overset{''}{S}\Theta$ Schwefligsäure-anhydrid	$\overset{''}{S}\Theta_2, \Theta$ Schwefelsäure-anhydrid	$\overset{''}{S}\Theta, S$ *)
$+ H_2\Theta$	$\begin{array}{rl} H & \} \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \\ H & \}\Theta \end{array}$ Schwefligsäure-hydrat	$\begin{array}{rl} H & \}\Theta \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \\ H & \}\Theta \end{array}$ Schwefelsäure-hydrat	$\begin{array}{rl} H & \}\Theta \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \\ H & \}S \end{array}$ Unterschweflige Säure
$+ 2\, H_2\Theta$	$\begin{array}{rl} H & \} \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \}\Theta \\ H & \}\Theta \end{array}$ Dithionsäure (Unterschwefelsäure)	$\begin{array}{rl} H & \}\Theta \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \}\Theta \\ H & \}\Theta \end{array}$ Nordhäuser Vitriolöl	$\begin{array}{rl} H & \}\Theta \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \\ \overset{''}{S}\Theta_2 & \}\Theta \\ H & \}S \end{array}$ Trithionsäure

*) Pentathionsäure ?

Man sieht leicht, dafs die schweflige Säure sich zur Schwefelsäure genau verhält wie der Wasserstoff zum Wasser. Die Unterschwefelsäure ist, so zu sagen, die schweflige Säure des Nordhäuser Vitriolöls. Die Trithionsäure steht zum Nordhäuser Vitriolöl in derselben Beziehung, wie die unterschweflige Säure zum gewöhnlichen Schwefelsäurehydrat u. s. w.

An diese Körper reiht sich dann weiter die Tetrathionsäure an, die, wie oben gezeigt wurde, als ein der unterschwefligen Säure entsprechendes Bisulfid betrachtet werden kann.

Da die Trithionsäure von einem intermediären Typus : $2\,H_2\Theta + H_2S$ abgeleitet werden kann, so könnte sie vielleicht bei Einwirkung von Jod, ähnlich wie die unterschweflige Säure, Wasserstoff eliminiren und so eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels erzeugen, welche die Zusammensetzung $S_6\Theta_{12}H_2$ zeigen mufs und die von der älteren dualistischen Anschauungsweise durch die Formel S_6O_{11}, HO ausgedrückt werden müfste.

Wir sind damit beschäftigt, diese Hypothese durch den Versuch zu prüfen und wir haben aufserdem die Absicht, Jod auf Thiobenzoësäure und auf einige andere organische Sulfhydrate von complicirterer Zusammensetzung einwirken zu lassen.

Zur Kenntnifs der Amidobenzoësäure;

von Dr. *Carl Harbordt.*

Im Jahre 1845 wurde die Amidobenzoësäure zuerst von Zinin (Journal für praktische Chemie XXXVI, 93) dargestellt und zwar durch Reduction einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzoësäure vermittelst Schwefelammonium. Später hat Gerland (diese Annalen LXXXVI, 143; XCI, 185) eine Lösung von Nitrobenzoësäure in verdünntem Ammoniak angewandt, welche dann mit Schwefelwasserstoff reducirt wurde. In beiden Fällen zersetzt man das entstandene Ammoniaksalz mit starker Essigsäure. Endlich gab Schiff (Journ. f. pr. Chem. LXX, 282) eine Methode, wobei er als Reductionsmittel Eisenfeile und Essigsäure anzuwenden empfiehlt.

Im Wintersemester 1861—62 habe ich im chemischen Laboratorium zu Tübingen einige Versuche mit Amidobenzoësäure angestellt.

Bei Darstellung der Säure habe ich nacheinander alle obengenannten Methoden angewandt und gefunden, dafs die älteste Zinin'sche die besten Resultate giebt. Freilich ist das erste Product etwas stärker gefärbt, wie das nach der Gerland'schen Methode dargestellte, allein durch Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle wird diesem Uebelstand leicht abgeholfen.

Was die Schiff'sche Methode anlangt, so habe ich durchaus unbefriedigende Resultate erhalten. Einmal, färbte sich die kalische Lösung sehr stark, und dann fiel auf Zusatz von starker Essigsäure nur sehr wenig Säure heraus. Die Ursache dieser negativen Resultate konnte ich nicht genau ermitteln; jedenfalls aber liegt sie nicht in der Anwendung des Reductionsmittel. Ich habe nämlich nach der Einwirkung

der Essigsäure und des Eisens die zur völligen Trockne gebrachte Masse anstatt mit Kali, mit einer schwächeren Base auszuziehen versucht und sehr befriedigende Resultate erhalten. Kocht man nämlich die trockne Masse mit Barythydrat so lange, bis alles Eisen gefällt ist und die Lösung alkalische Reaction angenommen hat, filtrirt und setzt vorsichtig Schwefelsäure zu, so erhält man eine schwach gefärbte Lösung von Amidobenzoësäure. Bei meinen Versuchen hatte ich überschüssige Schwefelsäure zugesetzt und erzielte beim Eindampfen sehr lange, prachtvoll seideglänzende, fast farblose Nadeln von schwefelsaurer Amidobenzoësäure. Ehe ich mit Schwefelsäure den Baryt ausfällte, hatte ich verschiedene Proben mit Essigsäure versetzt, aber es blieb fast alle Amidobenzoësäure in Lösung, während bei Anwendung von Schwefelsäure die erhaltenen Quantitäten der ursprünglich angewandten Nitrobenzoësäure ziemlich entsprachen.

Ein anderes sehr brauchbares Mittel, jener trockenen Masse den betreffenden Körper zu entziehen, bietet sich in der Phosphorsäure. Beim Kochen bleibt das phosphorsaure Eisenoxyd vollständig zurück und aus der Lösung krystallisirt das phosphorsaure Salz der Amidobenzoësäure in glänzenden Nadeln, aus denen dann die Amidobenzoësäure leicht rein zu erhalten ist.

Eigenthümlich sind die ungemein verschiedenartigen Formen, in denen die Säure auftritt. Stellt man sie nach Gerland oder Zinin dar, so krystallisiren aus den essigsauren Lösungen harte bräunliche kleine Warzen; kocht man sie mit Thierkohle und läfst wieder krystallisiren, so erscheinen gelbe harte Warzen mit vielen zwar durchsichtigen, aber dunkelbraunen Nadeln untermischt. Von ganz homogenem Aeufseren erhält man sie schwierig.

Ich habe nun die durch häufiges Umkrystallisiren möglichst gereinigte Säure in einem Liebig'schen Trocken-

apparate bei einer Temperatur von fast 200° der Einwirkung trockener Salzsäure unterworfen, indem ich solche mehrere Tage lang darüber leitete. Die etwas zusammengebackene Masse wurde mit Wasser ausgezogen; es löste sich nur ein Theil. Diese Lösung lieferte beim Eindampfen hübsche nadelförmige Krystalle, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden; sie gaben sich durch die Analyse als salzsaure Amidobenzoësäure zu erkennen. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd.

Es lieferten 0,333 Grm. Substanz 0,5985 Kohlensäure und 0,1435 Wasser. Aufserdem gaben 0,4075 Grm. Substanz 0,329 Grm. Chlorsilber, und 0,2765 Grm. zeigten durch Verbrennen mit Natronkalk und Titriren einen Gehalt von 0,0220 Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	48,40	48,70
H_8	8	4,60	4,80
N	14	8,07	7,91
O_4	32	18,53	18,60
Cl	35,5	20,40	19,99
	173,5	100,00	100,00.

Der in Wasser unlösliche Rückstand war pulverförmig, von grauer Farbe und verhielt sich sehr indifferent.

Kalilauge, concentrirte Salzsäure, Salpetersäure liefsen ihn völlig unverändert. Concentrirte Schwefelsäure löste ihn mit grüner Farbe auf; Wasser fällte ihn unverändert wieder. Der Körper war chlorfrei.

Zwei Analysen ergaben folgendes Resultat :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	66,00	66,1	66,31
H_6	6	4,68	4,6	4,58
N	14	10,90	10,5	10,50
O_3	24	18,42	18,8	18,61
	128	100,00	100,0	100,00.

Es ist nach der oben berechneten Formel also dieser Körper in einfachster Weise $C_{14}H_7NO_4$ — HO, gleichsam ein Anhydrid der Amidobenzoësäure. Ich kochte ihn mehrere Tage lang mit Baryt, fällte diesen mit Kohlensäure aus und erhielt eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Masse, welche Baryt enthielt. In der mit verdünnter Salpetersäure gekochten chlorfreien Lösung entstand, nachdem sie mit salpetersaurem Silber versetzt war, eine flockige Trübung durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak. Zu einer näheren Untersuchung war die Menge leider viel zu gering; doch ist wohl anzunehmen, dafs die weifsen Flocken von benzaminsaurem Silber herrührten.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amidobenzoësäure. — In einer Retorte brachte ich trockene gepulverte Amidobenzoësäure mit äquivalenten Mengen Phosphorchlorides zusammen. Anfangs geschah keine Einwirkung; sobald aber erwärmt wurde, begann die Masse zu schäumen; es trat viel Salzsäure aus. Schliefslich war die Masse fest, braun durchsichtig, hier und da von weifsen Nadeln durchsetzt. Ich brachte die Masse mit Wasser zusammen, es wirkte sehr langsam ein; einmal eingeleitet ging aber die Zersetzung rasch vor sich. Jetzt kochte ich mit Wasser bis sich nichts mehr löste. Die Lösung lieferte beim Eindampfen sehr schöne lange Nadeln, die in der Wärme sehr leicht löslich waren und durch Umkrystallisiren ganz farblos erhalten wurden. Die Nadeln enthielten viel Phosphorsäure und wurden beim Trocknen undurchsichtig.

0,2075 Grm. Substanz lieferten 0,100 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, enthielten also 30,84 pC. Phosphorsäure. Nun verbrannte ich mit Kupferoxyd und vorgelegten Drehspähnen.

0,252 Grm. Substanz gaben 0,332 Kohlensäure und 0,0975 Wasser. Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{14}H_7NO_4, PO_5 + 3HO$.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	35,80	35,95
H_{10}	10	4,26	4,30
N	14	6,00	....
O_7	56	23,64	22,91
PO_5	71	30,30	30,84
	235	100,00	100,00.

Es ist also phosphorsaure Amidobenzoësäure.—Beim Auskochen mit Wasser war ein Theil ungelöst geblieben. Er schmolz beim Kochen zu einer harzartigen Masse. Ammoniak löste den Körper sehr leicht auf und aus dieser Lösung fällte Essigsäure in der Kälte einen sehr voluminösen Niederschlag, der aber beim Kochen schwer und pulverförmig wurde. Behufs der Reinigung löste und fällte ich mehrmals, wusch dann aus, trocknete bei 100° und analysirte.

0,211 Grm. Substanz wurden mit Natronkalk verbrannt und das entstandene Ammoniak mit Platinchlorid bestimmt. Beim Glühen des Doppelsalzes blieb 0,1655 Pt zurück, also enthält der Körper 10,9 pC. Stickstoff.

0,262 Grm. Substanz lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 0,602 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

Es berechnet sich hieraus die Formel : $C_{14}H_5NO_4$.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	61,85	61,45
H_5	5	3,80	3,90
N	14	10,55	10,90
O_4	32	23,80	23,75
	135	100,00	100,00.

Beim Erhitzen in einem Röhrchen schmolz der Körper unter Aufblähen und entwickelte anfänglich einen stechenden Geruch, ähnlich der schmelzenden Amidobenzoësäure, dann sublimirten Oeltropfen, während der Geruch des Benzonitrils auftrat, und schliefslich machte sich ein deutlicher Cyangeruch geltend.

Rauchende Salpetersäure löste den Körper, und Wasser schied daraus eine weifse klebrige Substanz ab, die ich nicht näher untersucht habe.

Wie oben bemerkt, hat die Substanz (sie ist leicht löslich in Ammoniak) saure Eigenschaften; ich stellte mir das Baryt- und Silbersalz dar durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd. In beiden Fällen entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, der die betreffenden Basen nur schwach gebunden enthält. Ueber Schwefelsäure wurden sie im luftleeren Raume gegetrocknet, schliefslich bei 100° von allem Wasser befreit.

0,395 Grm. des Barytsalzes lieferten nach dem Glühen 0,076 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 11,268 pC. Baryt, welches der Formel $C_{56}H_{19}BaN_4O_{16}$ entspricht.

0,449 Grm. des Silbersalzes liefern 0,132 Silber, also enthält das Salz 29,0 pC. Silber. Es entspricht aber dieser Gehalt ziemlich genau der Formel $C_{28}H_9AgN_2O_8$, welche einen Gehalt von 29,19 pC. Silber verlangt.

Durch die Behandlung mit Phosphorchlorid war also ein Theil der Amidobenzoësäure in eine Substanz verwandelt worden, welche durch Wasser wieder in Amidobenzoësäure zurückgeführt wurde (Chlorid?), während ein anderer Theil derselben 2 Aeq. Wasserstoff verloren hatte, wie folgende Gleichung zeigt :

$$C_{14}H_7NO_4 + PCl_5 = C_{14}H_5NO_4 + PCl_3 + 2\,HCl.$$

In der That liefs sich in dem Destillate, nachdem es mit Wasser zersetzt war, durch den weifsen Niederschlag von Calomel aus Quecksilberchloridlösung, so wie durch die Entfärbung und nachherige Entstehung eines weifsen Niederschlags mit Kupferoxydlösung viel phosphorige Säure nachweisen.

Zur Kenntnifs des Rautenöls;

von *Demselben.*

Das Rautenöl wurde im Jahre 1840 von Will (diese Annalen XXXV, 235) zuerst untersucht, der seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{28}H_{28}O_3$ ausdrückte. Später stellten Cahours und Gerhardt (diese Annalen LXVII, 242; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 719) die Formel $C_{20}H_{20}O_2$ auf, welche die des Aldehyds der Caprinsäure wäre, und zuletzt hat Williams (diese Annalen CVII, 374) dem Körper die Formel $C_{22}H_{22}O_2$ untergelegt, welche Hallwachs (diese Annalen CXIII, 107) bestätigte, so dafs sie fast allgemein angenommen und in die neuesten Lehrbücher aufgenommen ist.

Was seine Constitution betrifft, so hat namentlich Wagner (Journal f. pract. Chemie XLVI, 155; LII, 48) ihn als in die Reihe der Aldehyde gehörig betrachtet, indem er sich auf die Fähigkeit desselben, Verbindungen mit saurem schwefligsaurem Ammoniak und mit Ammoniak einzugehen (welche jedoch nicht analysirt wurden), stützte. Strecker *) rechnet den Hauptbestandtheil des Rautenöls jedoch zu den Ketonen, worauf wir später zurückkommen werden.

Die *Aldehyde* der fetten Säuren sind durch ihre Fähigkeit, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallinische Verbindungen zu bilden, noch nicht hinlänglich characterisirt, da den *Ketonen* diese Eigenschaft ebenfalls zukommt. Schon entschiedener kennzeichnet sie ihre Verbindungsfähigkeit mit Ammoniak; am bestimmtesten aber documentiren sich die Aldehyde dadurch, dafs sie aufserdem durch Oxydation zu-

---

*) Lehrbuch der organ. Chemie, dritte Auflage, S. 153.

nächst in eine Säure von derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen übergehen.

Ich habe daher in dieser Beziehung einige Versuche mit dem Rautenöl angestellt, welche in dem Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Durch fractionirte Destillation gelang es mir, einen ziemlich grofsen Theil vom Siedepunkte 228° zu isoliren, und diesen unterwarf ich der Analyse, die ich, wie alle folgenden, im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd ausführte.

0,124 Grm. Substanz gaben 0,356 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

		Berechnet f. d. Formel $C_{24}H_{24}O_2$	Gefunden
C_{24}	144	78,26	78,30
H_{24}	24	13,01	13,08
O_2	16	8,73	8,72
	184	100,00	100,00.

Da indessen möglicherweise ein Kohlenwasserstoff beigemengt sein konnte, stellte ich mir behufs der Reinigung die saure schwefligsaure Ammoniakverbindung dar. Die blendend weifse Masse wusch ich mit Wasser und Aether aus. Nach dem Trocknen destillirte ich dann mit kohlensaurem Natron, befreite vermittelst Chlorcalcium von Wasser und nahm eine neue Analyse vor.

0,239 Grm. Substanz lieferten 0,681 Grm. Kohlensäure und 0,274 Grm. Wasser.

		Berechnet f. d. Formel $C_{22}H_{22}O_2$	Gefunden
C_{22}	132	77,65	77,71
H_{22}	22	12,95	12,71
O_2	16	9,20	9,68
	170	100,00	100,00.

Für diesen Körper $C_{22}H_{22}O_2$ bestimmte ich nun die Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode :

Ballon + Luft	20,785
„ + Dampf	21,103
Zuschmelztemperatur	280⁰
Capacität	141 CC.
Berechnete Dampfdichte	6,03.

Es berechnet sich hieraus das Moleculargewicht zu 6,03 × 28,9 = 174, welches hinreichend genau für Formel $C_{22}H_{22}O_2$ stimmt, so dafs wohl hierdurch frühere Angaben bestätigt sind.

Einen Theil dieses so gereinigten Oeles unterwarf ich nun der Oxydation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali. Das Destillat, welches durch Rectification mit Wasserdämpfen, nachdem es vorher in Kali gelöst und mit Schwefelsäure wieder abgeschieden war, gereinigt wurde, band ich an Baryt und krystallisirte das Salz, schöne weifsglänzende Nadeln, aus heifsem Wasser um.

Es ist nach Folgendem caprinsaurer Baryt :

0,222 Grm. Substanz lieferten 0,408 Grm. Kohlensäure und 0,163 Grm. Wasser.

		Berechnet f. d. Formel $C_{20}H_{19}BaO_4$	Gefunden
C_{20}	120	50,08	50,03
H_{19}	19	7,94	7,63
BaO	76,59	31,96	32,13
O_3	24	10,02	10,21
	239,59	100,00	100,00.

Einen weiteren Theil des Oeles oxydirte ich durch langes Kochen mit verdünnter Salpetersäure, so lange bis Kali das Destillat völlig löste. Die kalische Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Säure mit Wasserdämpfen rectificirt und schliefslich an Baryt gebunden.

Durch fractionirte Krystallisation konnte ich folgende Salze trennen.

0,168 Grm. Substanz lieferten 0,3084 Kohlensäure, 0,1210 Wasser und 0,0588 Baryt.

Es stimmen diese Zahlen mit der Formel des caprinsauren Baryts.

		Berechnet	Gefunden
C_{20}	120	50,08	50,03
H_{19}	19	7,94	8,00
BaO	76,59	31,96	32,08
O_3	24	10,02	9,89
	239,59	100,00	100,00.

In geringer Menge erhielt ich nun ein Salz, welches keiner bestimmten Fomel entsprach, am nächsten aber mit pelargonsaurem Baryt stimmte. Es ist diefs um so wahrscheinlicher, als die letzten Producte der Krystallisation sich als caprylsauren Baryt auswiesen.

0,1725 Grm. Substanz lieferten 0,2655 Kohlensäure, 0,1080 Wasser und 0,0630 Baryt.

		Berechnet	Gefunden
C_{16}	96	45,37	45,00
H_{15}	15	7,09	6,95
BaO	76,59	36,19	36,52
O_3	24	11,35	11,53
	211,59	100,00	100,00.

Weitere Krystallisationsproducte erhielt ich in zu geringer Menge, als dafs ich sie hätte analysiren können; doch unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs sie den niederen Gliedern der Essigsäurereihe angehören.

In der Salpetersäure wurde eine gewisse Menge von Oxalsäure nachgewiesen.

Was nun die oben berührte Frage anlangt, so spricht Folgendes für die Ansicht, dafs das Rautenöl zu den gemischten Ketonen gehört.

Unzweifelhaft ist die Zusammensetzung des Körpers $C_{22}H_{22}O_2$, also ganz analog den Aldehyden der Essigsäurereihe; allein wäre es ein Aldehyd, so müfste man eine Säure mit 22 Aequivalenten Kohlenstoff erhalten können.

Ist diefs nun schon von vornherein unwahrscheinlich, da eine fette Säure von diesem Kohlenstoffgehalt nicht zu existiren scheint, so sprechen meine Versuche, bei denen ich die schwächste Einwirkung der Oxydationsmittel anzuwenden bestrebt war, entschieden dagegen. Wie früher Cahours und Gerhardt erhielt ich als kohlenstoffreichste Säure nur Caprinsäure.

Aufserdem oxydiren sich die Aldehyde sehr leicht; ich mufste aber den betreffenden Körper fast acht Tage lang mit Salpetersäure kochen, bis vollständige Oxydation erfolgt war.

Was die Fähigkeit des Hauptbestandtheils des Rautenöls, mit Ammoniak eine Verbindung einzugehen, betrifft, so giebt zwar Wagner an, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Rautenöl mit Ammoniak eine weifse Krystallmasse erhalten zu haben, die bei 0° unter Schmelzen in Ammoniak und Rautenöl zerfalle. Wie mir Prof. Strecker mittheilte, hat er durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Rautenöl und starkes Abkühlen in einer Kältemischung zwar auch Krystalle erhalten, die jedoch nur kleine Mengen von Ammoniak (etwa $^1/_2$ pC.) enthielten und nichts als unverändertes krystallisirtes Oel waren. Das Rautenöl schmilzt bekanntlich erst über 0°. Auch ich konnte in neuen Versuchen durch directes Einleiten von Ammoniakgas in Rautenöl keine Ammoniakverbindung erhalten.

So würde sich also in der That bestätigen, dafs der Hauptbestandtheil des Rautenöls kein Aldehyd, sondern wohl ein Keton von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19}O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ ist und ihm defshalb der Name Methylcaprinol gebührt.

Untersuchungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

10. Ueber Camphren;

von *Hugo Schwanert.*

Die Umwandlung des gemeinen Camphers durch einstündiges Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl in ein bei 200° siedendes Oel ist bereits 1839 von Delalande (Institut 1839, 399) beobachtet worden. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner chemischen Eigenschaften mit dem Campher übereinstimmend, sollte sich jenes Oel von diesem nur durch seine physikalischen Eigenschaften, namentlich durch ein geringeres Rotationsvermögen, unterscheiden; bei wiederholtem Destilliren über Kalihydrat sollte es ferner sich in einen festen Campher überführen lassen, dessen Rotationsvermögen zwar kleiner als das des ursprünglichen Camphers, jedoch gröfser als das des öligen Productes selbst sei. In der Verschiedenheit des Rotationsvermögens dieser Campherproducte glaubte Chautard (Compt. rend. XLIV, 66) die Möglichkeit einer Umwandlung des Camphers in eine optisch ganz unwirksame Modification desselben angedeutet zu sehen, und stellte von Neuem 1856 Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Campher an. Beim Erhitzen des Camphers mit dem vierfachen Gewicht Schwefelsäure auf 100° erhielt er unter Entwicklung schwefliger Säure braune Lösungen, aus denen sich beim Vermischen mit Wasser neben unverändertem Campher ein schwarzes Oel ausschied; während mit zunehmender Dauer der Erwärmung die Menge des ersteren abnahm, stieg die des letzteren, das Rotations-

vermögen des Oeles nahm immer mehr ab und war nach 12- bis 13stündigem Erhitzen ganz verschwunden.

So hatte Chautard allerdings ein optisch- unwirksames Oel aus Campher dargestellt; allein es war keine isomere Modification desselben : Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_8H_{12}O$, war also verschieden von der des Camphers ; seine Dampfdichte = 4,517 war niedriger als die des Camphers (5,468), und endlich verwandelte es sich beim Kochen mit Salpetersäure nicht in Camphersäure. Das Oel war mithin ein Zersetzungsproduct des Camphers; Chautard nannte es *Camphren* und glaubte annehmen zu dürfen, dafs das von Delalande schon früher in gleicher Weise erhaltene und untersuchte Oel mit geringem Rotationsvermögen ein Gemenge von Camphren und unverändertem Campher gewesen sei.

Da durch Chautard's Untersuchungen nur die empirische Zusammensetzung und einige Zersetzungen des Camphrens bekannt geworden waren, so unternahm ich es, weitere Versuche mit Camphren anzustellen, die möglicherweise seine rationelle Zusammensetzung und seine Beziehungen zum Campher darlegen sollten. Dabei bin ich zu Resultaten gelangt, die nicht ganz mit denen von Chautard erhaltenen übereinstimmen, wie die nachfolgende Beschreibung meiner Versuche ergiebt.

Zur *Darstellung des Camphrens* wurde zunächst nach Chautard's Angaben je $^1/_2$ Pfund in Stücke zerschnittener Campher mit 2 Pfund englischer Schwefelsäure in einem Kolben übergossen und im Wasserbade verschieden lange Zeit erhitzt. Dabei erfolgte ziemlich rasch eine Lösung des Camphers, die erst gelb, dann braun wird und sehr bald schweflige Säure entwickelt, deren Menge mit der Dauer des Erhitzens zunimmt und beim Schütteln der Lösung unter starkem Aufschäumen entweicht. Wird nun eine solche Lösung schon

nach 2- bis 4stündigem Erhitzen mit etwa dem 10fachen ihres Gewichts Wasser vermischt, so scheidet sich alsbald viel unveränderter, nur wenig braunes Oel einschliefsender Campher auf der Oberfläche der Mischung aus. Wird sie in gleicher Weise nach 7- bis 20stündigem Erhitzen mit Wasser gemengt, so sinkt in der Mischung eine braunschwarze, dicke, zähe Masse zu Boden, während sich nur wenig, etwas braunes Oel einhüllender unveränderter Campher auf die Oberfläche erhebt. Wird dagegen die Lösung nach 5- bis 6stündigem Erhitzen mit Wasser gemischt, so schwimmt schon nach kurzer Zeit ein braunes, dünnflüssiges, gewürzhaft riechendes Oel auf der Mischung, das, wenn auch zuweilen noch mit etwas festem Campher gemengt, sich leicht von der Mischung abheben läfst. Dieses Oel ist durch anderweitige Zersetzungsproducte des Camphers braun gefärbtes und noch unzersetzten Campher in wechselnden Mengen gelöst enthaltendes Camphren.

Aus vielfach wiederholten Versuchen ergiebt sich ein 5- bis 6stündiges Erhitzen des Camphers mit 4 Theilen Schwefelsäure auf 100° als die günstigste Bedingung für Bildung des Camphrens. Bei kürzerem Erhitzen bleibt viel Campher unverändert, bei längerem findet eine tiefer eingreifende Zersetzung des Camphers statt, deren Product die erwähnte zähe, braune, zu Boden sinkende Masse ist.

Freilich stimmen diese Resultate nicht mit den von Chautard bei gleichen Untersuchungen gewonnenen überein. Chautard erhitzte Campher und Schwefelsäure in den bereits angeführten Verhältnissen 12 bis 13 Stunden im Wasserbade, gewann aus der mit Wasser vermischten Lösung ein zu Boden sinkendes braunes Oel, das mit Kalilauge gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt bei 240° farbloses Camphren, bei noch höherer Temperatur gleichzeitig etwas Campher lieferte.

Allerdings scheidet sich aus einer 12 bis 13 Stunden im Wasserbade erhitzten Lösung von Campher in 4 Theilen Schwefelsäure beim Vermischen mit Wasser ein dickes, schweres, braunschwarzes Oel am Boden aus; allein dieses giebt beim Destilliren nur sehr wenig flüchtiges Oel, läfst dagegen einen dunkelbraunen, über 300° nicht flüchtigen, nach dem Erkalten wie Pech erscheinenden Rückstand. Und abgesehen davon, dafs die Abscheidung des Camphrens aus diesem schweren Oel mir nie gelungen ist, so läfst sich auch gleich von vornherein annehmen, dafs dieses Oel nicht vorzugsweise Campher gelöst enthaltendes Camphren sein kann; denn wie der Campher, so ist auch das Camphren nach Chautard's eigenen und von mir bestätigten Angaben specifisch leichter, als Wasser, so dafs also ein Gemenge beider nicht wohl in der sauren, specifisch schweren Flüssigkeit zu Boden sinken kann. Es mufs das Camphren nothwendig in dem aufschwimmenden Oel enthalten sein.

Wie schon erwähnt, enthält das beim Vermischen einer 5 bis 6 Stunden im Wasserbade erhitzten Lösung des Camphers in Schwefelsäure mit Wasser auf die Oberfläche dieser Mischung sich erhebende rohe Camphren stets noch unzersetzten Campher. Chautard trennt denselben von seinem Camphren einfach durch Rectification, bei welcher zuerst bei 240° das Camphren, darauf bei steigender Temperatur Campher enthaltendes Camphren überdestilliren soll. Eine vollständige Trennung des Camphers vom Camphren ist aber nach meinen Versuchen durch Rectification unmöglich; es gelingt nicht, dadurch ein campherfreies Product zu gewinnen. Aufserdem müfste auch beim Rectificiren des rohen Camphrens der darin enthaltene, im reinen Zustande bei 204° siedende Campher zuerst mit überdestilliren, danach das höher siedende Camphren; und das ist auch der Fall. Es destillirt vom rohen Camphren bis zu einer Temperatur von

etwa 220⁰ ein sehr campherhaltiges, beim Erkalten oft ganz erstarrendes Oel ab, und erst, wenn die Temperatur auf 220 bis 240⁰ gestiegen ist, geht ein weniger campherhaltiges, aber nie ganz campherfreies Oel über.

Zur vollständigen Reinigung dieses bei 220 bis 240⁰ überdestillirenden Camphrens von Campher erhitzt man es in einer tubulirten Retorte im Wasserstoffstrome bis nahe zu seinem Siedepunkt etwa 4 bis 5 Tage lang, oder so lange, bis sich im Halse der Retorte kein Campher mehr abscheidet, rectificirt es darauf und sammelt das bei 230 bis 235⁰ überdestillirende Product.

Die Eigenschaften des in dieser Weise dargestellten Camphrens stimmen bis auf die Zusammensetzung ziemlich mit denen überein, welche es nach Chautard besitzen soll. Es ist eine fast farblose, oder schwach gelbliche, dünne Flüssigkeit, von angenehmem, gewürzhaftem, dem Camphergeruch wenig ähnlichem Geruch und etwas scharfem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist bei 20⁰ = 0,9614. Es ist beim Erwärmen vollständig und unzersetzt flüchtig, siedet uncorrigirt bei 230 bis 235⁰ (Chautard fand 240⁰), ist optisch unwirksam, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Nach Chautard's Analysen sollte sich die Zusammensetzung des Camphrens in der Formel $C_8H_{12}O$ ausdrücken lassen; aber nach meinen Analysen von zu verschiedenen Malen dargestelltem und sorgfältig in angegebener Weise gereinigtem Camphren läfst sie sich nur in der Formel $C_9H_{14}O$ ausdrücken :

I.	0,2985	Grm. Substanz	gaben	0,855	CO_2	und	0,277	H_2O.
II.	0,489	„	„	1,408	„	„	0,4465	„
III.	0,298	„	„	0,856	„	„	0,262	„
IV.	0,375	„	„	1,083	„	„	0,335	„
V.	0,2175	„	„	0,6295	„	„	0,1915	„

VI. 0,289 Grm. Substanz gaben 0,8305 CO_2 und 0,2565 H_2O.

	berechnet		I. 225-230°	II. 233-235°	III. 230-240°	IV. 235-240°	V. 230-235°	VI.
C_9	108	78,26	78,12	78,52	78,34	78,76	78,93	78,37
H_{14}	14	10,15	10,31	10,14	9,76	9,99	9,78	9,86
O	16	11,59	—	—	—	—	—	—
	138	100,00.						

Camphren = $C_9H_{14}O$ ist hiernach dem Phoron isomer, unterscheidet sich von diesem in seinen physikalischen Eigenschaften, namentlich in seinem um 27 bis 30° höheren Siedepunkt. Für diese Isomerie spricht aber auch die Dampfdichte beider Substanzen. Sie berechnet sich für Camphren wie für Phoron zu 4,78 und ist für Camphren von Chautard = 4,517 gefunden. Meine bei dem hohen Siedepunkt des Camphrens nur schwierig auszuführenden Dampfdichtebestimmungen des Camphrens haben immer ein etwas höheres spec. Gewicht des Camphrendampfs ergeben, doch nicht ein solches, dafs man darnach das Camphren als eine dem Phoron polymere Substanz ansehen müfste.

Dafs das Camphren mit dem Phoron nur isomerisch, nicht identisch ist, beweisen die folgenden Versuche.

1. In *Vitriolöl* löst sich nach Gerhardt und Lies-Bodart (Compt. rend. XXIX, 506) das *Phoron* mit blutrother Farbe, Wasser fällt aus der Lösung das meiste Phoron aus. — Ebenso verhält sich *Camphren*. Aus der rothbraunen Lösung desselben in Vitriolöl scheidet Wasser den gröfsesten Theil des gelösten Camphrens unverändert aus, wenn die Lösung nicht zu lange gestanden, namentlich nicht zu lange erwärmt war. Wirkt aber das Vitriolöl längere Zeit, besonders in erhöhter Temperatur auf das Camphren ein, so entwickelt sich viel schweflige Säure und Wasser scheidet schliefslich aus der sich immer dunkler färbenden Lösung jene braune, schwere, dickflüssige Masse ab, die ich auch

bei Darstellung des Camphrens oftmals erhalten hatte, wenn die Lösung des Camphers in Vitriolöl länger als 5 bis 6 Stunden vor dem Mischen mit Wasser erwärmt wurde. Unzweifelhaft sind demnach diese und schweflige Säure Zersetzungsproducte des Camphrens durch Vitriolöl.

2. Mit *Phosphorsäureanhydrid* giebt *Phoron* bei zweimaligem Destilliren nach Gerhardt und Lies-Bodart (a. a. O.) und Lies-Bodart (Compt. rend. XLIII, 395) Cumol. — Ebenso liefert bei gleicher Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid das *Camphren* einen dem Cumol isomeren Kohlenwasserstoff. Beim Mischen von Camphren mit so viel Phosphorsäureanhydrid, dafs dieses ersteres ganz einzusaugen vermag, findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Erwärmt man aber das Gemenge in einer Retorte, so wird es bald dünnflüssig, bräunt sich, scheidet braune theerartige, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Stoffe aus und liefert auf 170 bis 200° erhitzt ein fast farbloses, angenehm gewürzhaft riechendes Destillat. Bei noch zweimaligem Destilliren dieses Destillats über neue Mengen Phosphorsäureanhydrid wird sein Siedepunkt auf 170 bis 180° erniedrigt, und erwärmt man es dann noch mit einem Stückchen Natrium, bis dieses nicht mehr dadurch verändert wird, so erhält man beim Rectificiren ein bis auf seinen Siedepunkt dem Cumol vollkommen gleichendes Destillat.

Das Destillat ist farblos, dünnflüssig, lichtbrechend, siedet unzersetzt ohne Rückstand zu hinterlassen zwischen 170 bis 175°, macht auf Papier verschwindende Flecke, riecht angenehm gewürzhaft, schmeckt ebenso, schwach bitterlich, aber nicht brennend. Spec. Gewicht 0,863 bei 13°. Dampfdichte = 4,42. Ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich. Zusammensetzung = C_9H_{12}.

I.	0,235 Grm.	Substanz	gaben	0,764	CO_2	und	0,218	H_2O.
II.	0,234	„	„	0,759	„	„	0,222	„
III.	0,2285	„	„	0,745	„	„	0,213	„

			I.	II.	III.		Auf 100 Th.
			170°	170-180°	172°	Mittel	berechnet
C_9	108	90,00	88,67	88,46	88,92	88,69	89,49
H_{12}	12	10,00	10,31	10,54	10,37	10,41	10,51
	120	100,00.					

Der Siedepunkt des Cumols liegt nach Gerhardt und Cahours (N. Ann. chim. phys. I, 87) bei 144°; er berechnet sich auf 148°,4. Demnach unterscheidet sich also dieses Destillat vom Cumol nur durch seinen um etwa 30° höheren Siedepunkt, gleicht darin dem von Völckel aus Holztheer gewonnenen, dem Cumol isomeren Methol und nähert sich dem von Lies-Bodart aus Phoron mittelst Phosphorsäureanhydrids dargestellten, bei 150 bis 160° siedenden Cumol.

3. Beim Erhitzen mit *Salpetersäure* entwickelt *Phoron* nach Laurent (Ann. chim. phys. LXV, 329) rothe Dämpfe und verwandelt sich nach Gerhardt und Lies-Bodart (a. a. O.) in Harz. — Eine ähnliche Zersetzung erleidet *Camphren* durch Salpetersäure. Mischt man Camphren mit 3 bis 4 Theilen concentrirter Salpetersäure in einer Retorte, so erfolgt schon bei schwachem Erwärmen eine stürmische Entwickelung von Untersalpetersäure und das aufschwimmende Camphren bräunt sich unter starkem Erhitzen des Gemisches. Kocht man dieses nun unter stetem Zurückgiefsen der überdestillirenden Flüssigkeit mehrere Stunden hindurch, so wird das Camphren allmälig dickflüssig, harzartig, die Untersalpetersäureentwickelung hört zuletzt auf und nach dem Abkühlen des Gemisches schwimmt auf der überschüssigen Salpetersäure eine blafsgelbe, zähe, harzähnliche Masse.

Auch Chautard hat dieses Harz unter gleichen Umständen aus Camphren erhalten; er will es aber aus der

unter Entwickelung von salpetriger Säure entstehenden Lösung des Camphrens in kochender Salpetersäure durch Wasser als ein weiches, unkrystallisirbares Harz ausgeschieden haben. Das ist nach meinen Untersuchungen nur theilweise möglich. Zum gröfsesten Theil schwimmt das sich bildende Harz auf der überschüssigen Säure, es destillirt sogar bei starkem Kochen der Säure, ohne sich zu lösen, zum Theil unzersetzt mit den Säuredämpfen über; aber die saure Lösung hält nur sehr wenig von dem Harz in Lösung, das sich allerdings auf Wasserzusatz ausscheidet, so dafs die Mischung milchig erscheint; sie enthält dagegen etwas Oxalsäure, die beim Verdunsten sich in festen weifsen Krystallen abscheidet und durch Ueberführung in ihr Kalksalz und an den Reactionen desselben leicht als solche erkannt werden kann.

Das auf diese Weise aus Camphren dargestellte Harz ist eine zweibasische Säure, die ich mit dem Namen *Camphrensäure* bezeichne.

Zur Reindarstellung derselben löst man das mit Wasser gewaschene Harz in wässerigem kohlensaurem Natrium, filtrirt die braune Lösung, um beigemengtes unzersetztes Camphren davon zu trennen, und übersättigt das Filtrat mit einer Säure. Der dadurch erzeugte voluminöse, sorgfältig mit Wasser gewaschene, darauf getrocknete Niederschlag wird in Weingeist gelöst, die Lösung, wenn nöthig, mit Thierkohle entfärbt und dann in gelinder Wärme verdunstet. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in festen zusammenhängenden Massen aus.

Camphrensäure ist weifs oder blafsgelb, geruch- und geschmacklos, krystallisirt in nur mikroscopisch erkennbaren zusammenhängenden Wärzchen, ist in Weingeist und Aether leicht, in Wasser kaum löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Angestellte Versuche ergaben, dafs die Säure stickstofffrei ist und ihre Zusammensetzung der Formel $C_9H_8O_4$ entspricht :

I. 0,259 Grm. Substanz gaben 0,578 $\mathrm{CO_2}$ und 0,118 $\mathrm{H_2O}$.
II. 0,211 „ „ „ 0,461 „ „ 0,088 „

	berechnet		I.	II.	Mittel
$\mathrm{C_9}$	108	60,00	60,86	59,59	60,23
$\mathrm{H_8}$	8	4,44	5,06	4,63	4,84
$\mathrm{O_4}$	64	35,56	—	—	—
	180	100,00.			

Die Bildung der Camphrensäure aus dem Camphren läfst sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\mathrm{C_9H_{14}O + 12\,NHO_3 = C_9H_8O_4 + 9\,H_2O + 12\,NO_2}.$$

Die gleichzeitig neben Camphrensäure gefundene geringe Menge von Oxalsäure ist wohl kein wesentliches Product der Zersetzung des Camphrens durch Salpetersäure.

Camphrensäureanhydrid bildet sich beim Erhitzen der Camphrensäure. Wird diese nach dem Trocknen bei 130° im Sandbade allmälig in einem Kölbchen erhitzt, so zeigen sich, ohne vorhergehende Schmelzung der Säure, bei etwa 250° im Halse des Kölbchens Wassertropfen und bei steigender Temperatur sublimirt das Anhydrid in fast weifsen federartigen Krystallmassen. Doch hinterbleibt dabei stets ein verkohlter Rückstand.

Camphrensaure Salze. — *Camphrensaures Baryum* bleibt als eine sehr leicht in Wasser lösliche spröde, braungelbe, amorphe Masse zurück, wenn man weingeistige Camphrensäurelösung mit überschüssigem Barytwasser mischt, die Mischung mit Kohlensäure ausfällt und die filtrirte Lösung bei mäfsiger Temperatur zur Trockne verdunstet. — 0,184 Grm. bei 120° getrocknetes camphrensaures Baryum gaben 0,134 $\mathrm{SBa_2O_4}$ = 42,8 pC. Ba; nach der Formel $\mathrm{C_9H_6Ba_2O_4}$ mufs es 43,4 pC. Ba enthalten.

Camphrensaures Blei. — Wird aus weingeistiger Lösung der Camphrensäure durch Bleizuckerlösung niedergeschlagen und ist nach dem Waschen mit Weingeist und Trocknen weifs,

amorph, geruch- und geschmacklos, in Weingeist unlöslich, in Wasser etwas löslich. — 0,222 Grm. camphrensaures Blei gaben 0,174 $SPb_2\Theta_4$ = 53,56 pC. Pb; nach der Formel $\text{Є}_9H_6Pb_2\Theta_4$ zusammengesetzt mufs es 53,81 pC. Pb enthalten.

Camphrensaures Silber. — Wird aus weingeistiger Lösung der Camphrensäure durch wässeriges salpetersaures Silber niedergeschlagen. Der bei Lichtabschlufs mit Weingeist gewaschene und getrocknete Niederschlag ist amorph, weifs, bräunt sich schnell am Lichte; ist geruch- und geschmacklos, in Weingeist und Wasser unlöslich. Entspricht der Formel $\text{Є}_9H_6Ag_2\Theta_4$:

I. 0,431 Grm. Substanz gaben 0,303 AgCl.
II. 0,377 „ „ „ 0,376 $\text{Є}\Theta_2$ und 0,060 $H_2\Theta$.

	berechnet		I.	II.
Є_9	108	27,41	—	27,19
H_6	6	1,52	—	1,76
Ag_2	216	54,82	52,90	—
Θ_4	64	16,25	—	—
	394	100,00.		

4. Mit *Kalium* erwärmt entwickelt *Phoron* Wasserstoff; ebenso das *Camphren* schon bei gelindem Erwärmen mit *Natrium.* Doch tritt dabei stets eine Bräunung des Camphrens ein, selbst wenn die Einwirkung des Natriums in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgt.

5. Durch *Phosphorchlorid* wird *Phoron* nach Gerhardt und Lies-Bodart in Chlorphoryl verwandelt; eine gleich zusammengesetzte Verbindung entsteht aus *Camphren* und Phosphorchlorid. — In einer Retorte wurden 1 Aeq. (50 bis 60 Grm.) Phosphorchlorid mit 1 Aeq. (30 Grm.) Camphren übergossen; es erfolgte starkes Sieden der sich bräunenden Lösung ohne Anwendung äufserer Wärme. Nach Beendigung der ersten Reaction wurde der Inhalt der Retorte erhitzt und dabei destillirten zuerst Salzsäure und Phosphoroxychlorid, dann ein blafsgelbes Oel über, während in der

Retorte ein schwarzer fester Rückstand blieb. Das Destillat wurde wiederholt mit warmem Wasser, zuletzt noch mit schwacher Sodalösung gewaschen, um es von Phosphoroxychlorid und Salzsäure zu befreien, schliefslich mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei es zwischen 200 bis 220°, zumeist bei 205° überdestillirte.

Um zu prüfen, ob dieses Destillat trotz seines höheren Siedepunkts eine dem Chlorphoryl gleiche Zusammensetzung habe, wurden Chlorbestimmungen von sechs zu verschiedenen Malen dargestellten Destillaten von constanten, aber zwischen 200 bis 220° liegenden Siedepunkten gemacht, und diese ergaben einen Gehalt von 14,62 bis 19,09 pC. Cl, der für Chlorphoryl ($\text{Є}_9H_{13}Cl$ = 22,66 pC. Cl) zu niedrig war.

Ausgehend von der Ansicht, dafs vielleicht eine vollständige Zersetzung des Camphrens durch einmaliges Destilliren mit 1 Aeq. Phosphorchlorid nicht stattgefunden, destillirte ich die bereits erhaltenen chlorhaltigen Destillate mit einer neuen Menge Phosphorchlorid, welche der bereits verwendeten fast gleich kam. Dabei erfolgte erst beim Erwärmen eine Reaction, das Phosphorchlorid löste sich nur theilweise und die Lösung bräunte sich nur wenig. Mehrere Male wurde nun das Destillat auf den Inhalt der Retorte zurückgegossen und wieder destillirt, endlich wie vorhin das Destillat mit Wasser gewaschen, entwässert und rectificirt, wobei es gröfstentheils zwischen 205 bis 210° überdestillirte.

Die Analyse dieses bei 205 bis 210° siedenden Destillates gab einen durchschnittlichen Chlorgehalt desselben von 26,4 pC. Cl, der für Chlorphoryl zu hoch ist.

Da die farblosen, vollständig flüchtigen Destillate etwas an der Luft rauchten, so lag die Vermuthung nahe, dafs sie sich vielleicht beim Rectificiren zersetzt hatten und freie Salzsäure enthielten, die ihren Chlorgehalt erhöhe. Um diese zu entfernen wurden die Destillate in einem hohen, von

aufsen erwärmten Cylinder so lange mit Wasserstoff behandelt, bis sie nicht mehr an der Luft rauchten, darauf analysirt. Nunmehr stimmte ihr Chlorgehalt mit dem des Chlorphoryls überein; es wird die Zusammensetzung dieses von mir *Chlorcamphryl* genannten Productes durch die Formel $C_9H_{13}Cl$ ausgedrückt.

I. 0,358 Grm. Substanz gaben 0,322 AgCl.

II. 0,353 „ „ „ 0,300 „

	berechnet		I.	II.
C_9	108	69,04	—	—
H_{13}	13	8,30	—	—
Cl	35,5	22,66	22,25	21,1
	156,5	100,00.		

Chlorcamphryl ist eine farblose, durchsichtige, lichtbrechende, leicht bewegliche, neutrale, bei 205° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm gewürzhaftem Geruch und etwas bitterlichem, hinterher wenig scharfem Geschmack. Spec. Gew. bei 14° = 1,038. Ist in Wasser unlöslich, in jeder Menge Weingeist und Aether löslich. — Wie das Camphren dem Phoron, so ist auch Chlorcamphryl dem Chlorphoryl isomer und unterscheidet sich von diesem nur durch seinen um 30° höheren Siedepunkt, so wie durch sein gröfseres specifisches Gewicht, da nach Lies-Bodart Chlorphoryl leichter als Wasser ist.

Meine Versuche zur Bildung eines Aethylcamphrens (Camphrenäthyläthers ?) aus diesem Chlorcamphryl gaben negative Resultate. Wenn man absoluten Weingeist mit so viel Natrium versetzt, dafs die Lösung beim Erkalten erstarrt, diese dann mit etwa $^1/_3$ Chlorcamphryl gemengt in Glasröhren einschmilzt und unter zeitweiligem Schütteln im Salpeterbade 12 Stunden hindurch erhitzt, so scheidet sich aus dem mit Wasser vermischten Inhalt der Röhren ein zu Boden sinkendes Oel aus, das mit Wasser gewaschen und durch

Chlorcalcium entwässert bei 205° siedet und unzersetztes Chlorcamphryl ist. — 0,327 Grm. desselben gaben 0,284 AgCl, woraus sich 21,2 pC. Chlor berechnen, was dem Chlorgehalt des reinen Chlorcamphryls sehr nahe kommt.

Eine Zersetzung des Chlorcamphryls durch Natriumalkoholat ist demnach in dieser Weise nicht herbeizuführen möglich; aber es wird dadurch eine Reinigung desselben von chlorhaltigeren Beimengungen erreicht. Das oben erwähnte 26,4 pC. Chlor enthaltende Chlorcamphryl hatte bei angegebener Behandlung mit Natriumalkoholat 3 pC. Chlor zur Bildung von Chlornatrium abgegeben, enthielt demnach noch 23,4 pC., welche Menge ebenfalls der des reinen Chlorcamphryls ziemlich nahe kommt.

Nach diesen Versuchen erleidet also das Camphren dieselben Zersetzungen wie das Phoron; die Isomerie beider Stoffe wird aufser durch gleiche Zusammensetzung auch durch gleiches chemisches Verhalten bestätigt. Eine Verschiedenheit beider Stoffe liegt namentlich in ihrem Siedepunkt, und ziemlich genau findet dieselbe Differenz, die sich zwischen den Siedepunkten beider Substanzen herausstellt, auch zwischen den Siedepunkten ihrer Zersetzungsproducte statt.

	Siedepunkt		Siedepunkt	Diff.
Phoron	208°	Camphren	235°	27°
Cumol	148°	Cumol aus Camphren	175°	27°
Chlorphoryl	175°	Chlorcamphryl	205°	30°.

Ich habe noch versucht eine Methyl- und Acetylverbindung des Camphrens darzustellen, welche Verbindungen beim Phoron noch unbekannt sind.

Methylcamphren. — Zu mit gleichviel reinem Benzol gemengtem Camphren wurden im Wasserstoffstrome in einer Retorte allmälig und so lange Natriumstückchen zugesetzt, bis diese selbst beim Erwärmem der Mischung unverändert blieben. Nachdem darauf das überschüssig hinzugefügte Natrium aus der Retorte herausgenommen war, wurde der

Inhalt der Retorte mit überschüssigem Jodmethyl gemischt, die Mischung erhitzt, das Destillat mehrere Male wieder auf den Rückstand in der Retorte zurückgegossen, und dann der Inhalt der Retorte mit Wasser gemengt. Dabei schied sich auf der Mischung ein braunes Oel ab, das abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und vom Benzol durch Destillation getrennt wurde; nach mehrmaligem Rectificiren siedete es ziemlich constant bei 225 bis 230° und war Methylcamphren. Es ist eine angenehm ätherisch, gewürzhaft riechende, leicht bewegliche, farblose, bei 225 bis 230° siedende Flüssigkeit, die in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_9H_{13}(CH_3)O$ entspricht.

0,2375 Grm. gaben 0,688 Kohlensäure und 0,231 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	78,94	79,00
H_{16}	16	10,53	10,80
O	16	10,53	—
	152	100,00.	

Acetylcamphren. — Es wurde wie das Methylcamphren aus mit reinem Benzol gemengtem Camphren durch Behandeln mit Natrium, darauf mit überschüssigem Chloracetyl dargestellt, und ist ein gelbliches, etwas dickflüssiges, gewürzhaft aber eigenthümlich unangenehm riechendes Oel von 0,954 spec. Gew. bei 18°, das bei 230 bis 240° siedet. Die Analyse verschiedener in angegebener Weise dargestellter Producte ergab, dafs sich die Zusammensetzung des Acetylcamphrens, abweichend von der der entsprechenden Methylverbindung, nicht durch die Formel $C_9H_{13}(C_2H_3O)O$, sondern durch die Formel $C_{18}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ ausdrücken läfst :

I. 0,280 Grm. Substanz gaben 0,780 Kohlensäure und 0,242 Wasser.

II. 0,326 Grm. Substanz gaben 0,904 Kohlensäure und 0,286 Wasser.

III. 0,245 Grm. Substanz gaben 0,679 Kohlensäure und 0,221 Wasser.

	berechnet		I.	II.	III.
C_{20}	240	75,47	75,97	75,62	75,58
H_{30}	30	9,43	9,60	9,74	10,02
O_3	48	15,10	—	—	—
	318	100,00.			

Um diese auffallende Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Acetylcamphrens und Methylcamphrens weiter zu bestätigen, wurde zu verschiedenen Malen dargestelltes Acetylcamphren mit überschüssigem Barythydrat in Glasröhren eingeschmolzen 8 bis 10 Stunden lang einmal auf 100°, ein anderes Mal auf 108° erhitzt, der Inhalt der Röhren mit Wasser gemischt mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und in dem vom kohlensauren Baryum ablaufenden Filtrat das essigsaure Baryum bestimmt. — 0,863 Grm. Acetylcamphren gaben essigsaures Baryum, welches 0,363 SBa_2O_4 lieferte; es enthielt das Acetylcamphren Acetyl zur Bildung von 21,65 pC. Essigsäure. Für die Formel $C_9H_{13}(C_2H_3O)O$ müfste es 33,33 pC., für die Formel $C_{18}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ aber 18,87 pC. Essigsäure liefern; danach spricht die gefundene Menge für die Annahme der letzten Formel.

Da aber alle Eigenschaften und Zersetzungen des Camphrens, ferner die Zusammensetzung des Methylcamphrens der Formel $C_9H_{14}O$ günstig sind, so erscheint es mir einstweilen richtiger, trotz der Acetylverbindung, die Formel des Camphrens nicht zu verdoppeln, dasselbe als dem Phoron nicht polymer, sondern isomer anzusehen.

Nach seiner Zusammensetzung würde das Camphren ein homologes Glied der Campherreihe sein, und zwischen dem Campher und Chautard's Camphren — wenn wir dieses noch als wirklich existirend annehmen — stehen:

Campher . . . . $C_{10}H_{16}O$
Camphren . . . . $C_9H_{14}O$
Chautard's Camphren . . . $C_8H_{12}O$.

Wenn diese Homologie auch zwischen Campher und Camphren in Anbetracht ihres Siedepunkts und der Verschiedenheit ihrer Zersetzung mit Salpetersäure zweifelhaft erscheint, so lassen sich doch ihre beiderseitigen Zersetzungen mittelst Phosphorsäureanhydrid und Phosphorchlorid dafür geltend machen. Campher giebt beim Einwirken des ersteren Cymol = $C_{10}H_{14}$, Camphren aber Cumol = C_9H_{12}; Campher giebt beim Einwirken von Phosphorchlorid ein dem künstlichen Campher ähnliches Product von der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$, das sich bei wiederholtem Destilliren in ein, der Formel $C_{10}H_{15}Cl$ entsprechendes Oel zersetzt; Camphren giebt unter gleichen Umständen ein beim Destilliren sich gleichfalls unter Salzsäureabgabe zersetzendes Product, das schliefslich Chlorcamphryl = $C_9H_{13}Cl$ ist. — Die Homologie zwischen meinem und Chautard's Camphren liefs sich nicht feststellen, da ich nach Chautard's Angaben letzteres nicht darzustellen vermochte. Ueberhaupt läfst sich aus Chautard's Angaben über Eigenschaften und Zersetzungen des von ihm untersuchten Camphrens schliefsen, dafs er im Wesentlichen dasselbe Camphren unter Händen gehabt hat, als ich, dafs mithin eine Verbindung von der der Formel $C_8H_{12}O$ entsprechenden Zusammensetzung nicht existirt und demnach von einer Homologie nicht die Rede sein kann. Und der Einwand, dafs das von mir dargestellte Camphren ein Gemenge von Campher und Chautard's Camphren sei, welches die von mir gefundene Zusammensetzung haben müsse, wird nicht leicht gemacht werden können, wenn man erwägt, dafs mein Camphren von verschiedenen Bereitungen stets dieselbe Zusammensetzung, denselben Siedepunkt zeigte, optisch unwirksam war, beim Kochen mit Salpetersäure keine Camphersäure, bei den übrigen Zersetzungen aber stets solche Producte lieferte, deren Bildung aus einem Gemenge beider Stoffe nicht wohl anzunehmen ist.

Greifswald, den 4. April 1862.

Verhalten des Glycolamids zu Basen und Säuren;

von *W. Heintz.*

In meiner Arbeit über die Constitution der Oxacetsäuren *) habe ich erwähnt, dafs es mir nicht gelungen ist, das Glycolamid mit Metalloxyden zu verbinden. Dieser Umstand ist ein wichtiger Unterscheidungsgrund des Glycolamids von dem isomeren Glycocoll. Ich habe jetzt gefunden, dafs es sich von diesem auch in seinem Verhalten zu Säuren wesentlich unterscheidet.

Wenn der Unterschied des Glycocolls und Glycolamids darin besteht, dafs in ersterem das typische Radical Aciglycolyl $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C^2H^2\Theta} \\ +H\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CH^2} \\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C\Theta} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}$, im letzteren das typische Radical Glycolyl $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C^2H^2\Theta} \\ -H\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C\Theta} \\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CH^2} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}$ enthalten ist **), so darf man erwarten, dafs das Glycocoll, wie man es in der Wirklichkeit auch findet, Metallderivate liefern kann, und dafs es sich auch wegen der verhältnifsmäfsig noch positiven Natur des typischen Radicals Aciglycolyl, welches ja nicht im Stande ist, den Wasserstoff in Metalloxydhydraten auszutreiben, sondern vielmehr seinen extraradicalen Wasserstoff gegen Metall auszutauschen vermag, wie ein wahres Ammoniak mit Säuren verbindet.

Das typische Radical Glycolyl enthält dagegen keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff, ist daher negativer als

---

) Pogg. Ann. CXIV, 453.

**) Diese Annalen CXXII, 287*.

das Aciglycolyl. Defshalb ist es fähig, den Wasserstoff der Metalloxydhydrate zu vertreten. Es ist daher vorauszusehen, dafs das Glycolamid keine Metallderivate zu bilden vermag, dafs es vielmehr durch Metalloxydhydrate in Ammoniak und glycolsaures Salz übergehen mufs, dafs es aber mit Säuren möglicherweise noch Verbindungen eingehen kann.

Die Versuche haben nun Folgendes ergeben :

Versetzt man Glycolamid mit Kali-, Natron- oder Barythydratlösung, so löst es sich darin ohne Zersetzung; denn die erhaltenen Flüssigkeiten riechen nicht nach Ammoniak, auch entwickeln sie, wenn ihnen ein mit Salzsäure benetzter Glasstab genähert wird, keine Salmiaknebel. Werden diese Lösungen aber erwärmt, und namentlich gekocht, so erzeugt sich Ammoniak. Offenbar mufs nebenbei glycolsaures Salz gebildet sein, wie folgende Gleichung darthut :

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Wenn man Glycolamid mit Barytwasser versetzt, durch die Lösung Kohlensäure leitet, das Filtrat freiwillig zur Trockne verdunsten läfst und den Rückstand mit ausgekochtem Wasser auszieht, so nimmt letzteres nur eine Spur Baryt (als kohlensaures Salz) auf. Daraus folgt, dafs das Glycolamid sich in der Kälte weder mit Baryt verbindet, noch dadurch in glycolsauren Baryt und Ammoniak zersetzt wird. Diese Zersetzung tritt erst in der Wärme ein.

Kocht man Kupferoxydhydrat mit einer wässerigen Lösung von Glycolamid, so färbt sich die Lösung nicht im Geringsten, während es von dem isomeren Glycocoll mit tief blauer Farbe aufgelöst wird. In jener farblosen Lösung ist durch die gewöhnlichen Reagentien keine Spur Kupfer zu entdecken. Beim Verdunsten derselben krystallisirt das Glycolamid unverändert wieder heraus.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs das Glycolamid mit Basen nicht verbindbar ist und dafs es durch in Wasser lösliche Metalloxydhydrate erst in der Kochhitze in Ammoniak und glycolsaures Salz verwandelt wird.

Anders verhält sich das Glycolamid zu Säuren. Löst man es in etwa der äquivalenten Menge verdünnter Salpetersäure und läfst die Lösung unter einer Glocke über Aetzkalk verdunsten, so bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sauer reagirt. Anfangs glaubte ich in dieser Masse eine Verbindung beider Körper unter Händen zu haben. Ein zweiter Versuch lehrte jedoch, dafs sich die Sache anders verhält.

Wird nämlich Glycolamid in Salzsäure gelöst und in gleicher Weise verdunstet, so bleibt ein fester krystallinischer Rückstand, der von einer syrupartigen Flüssigkeit durchtränkt zu sein scheint. Die Form jenes krystallinischen Rückstandes führte sofort auf den Gedanken, er möchte aus Salmiak bestehen. Um diefs darzuthun, übergofs ich ihn mit absolutem Alkohol, um darin die syrupartige Substanz zu lösen, und wusch das darin nicht Lösliche mit diesem Lösungsmittel aus. Der dabei bleibende Rückstand verflüchtigte sich in der Hitze vollkommen und ohne Schwärzung, wie Salmiak, löste sich leicht in Wasser und die wässerige Lösung entwickelte mit Aetzkali sehr starken Ammoniakgeruch und gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen bedeutenden Chlorsilberniederschlag.

Hiernach war also durch die Einwirkung der Salzsäure auf Glycolamid Chlorammonium entstanden. Das zweite Product dieser Umsetzung mufs nothwendigerweise Glycolsäure sein, wie folgende Gleichung entschieden nachweist :

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\middle|\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\}$$

In der That, als ich die alkoholische Lösung, welche von dem Salmiak abfiltrirt war, mit Kalkwasser sättigte, er-

hielt ich beim Erkalten der eingedunsteten Lösung eine Krystallisation von glycolsaurem Kalk. Schon die Art und Weise der Bildung dieser Krystalle, ihr Löslichkeitsgrad u. s. w. wies entschieden nach, dafs sie nichts anderes als dieses Salz sein konnten.

Um aber volle Gewifsheit zu erhalten, habe ich eine Probe desselben zu einer Wasser- und einer Kalkbestimmung benutzt, welche folgende Resultate ergaben.

0,1994 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 140° C. 0,0566 Grm. Wasser, entsprechend 28,38 pC.

0,1428 Grm. des wasserfreien Salzes hinterliefsen in heftiger Glühhitze 0,0422 Grm. Kalk, entsprechend 29,55 pC.

Wie ich schon in diesen Annalen (Bd. CXXII, 259) nachgewiesen habe, besteht die lufttrockene glycolsaure Kalkerde aus $G^2H^3CaO^3 + 2H^2O$, enthält also nach der Rechnung 27,48 pC. Wasser. Der Kalkgehalt des wasserfreien glycolsauren Kalks beträgt nach der Theorie 29,47 pC.

Hiernach leidet es keinen Zweifel, dafs das Glycolamid unter dem Einflufs der wässerigen Salzsäure schon in der Kälte in Salmiak und Glycolsäurehydrat zerlegt wird. Der Gedanke lag nahe, durch Salpetersäure werde eine ähnliche Zersetzung bedingt. Diefs ist in der That der Fall. Die zerfliefsliche Masse, welche, wie oben erwähnt, durch Einwirkung derselben auf Glycolamid in der Kälte entsteht, entwickelt selbst in kleiner Menge angewendet auf Zusatz von Kalihydrat schon in der Kälte starken Geruch nach Ammoniak.

Die Zersetzung des Glycolamids durch die Basen erklärt sich leicht durch den Umstand, dafs das darin enthaltene Radical stark negativ ist, und in Folge dessen den Wasserstoff im Kalihydrat leicht zu ersetzen vermag, welcher seinerseits den Rest des Glycolamids in Ammoniak umsetzt.

Bei der zersetzenden Einwirkung von verdünnten Säuren auf diesen Körper wirkt dagegen das Wasser mit. Ein Atom

Wasserstoff des Moleculs Wasser tritt an die Stelle des Glycolyls in das Glycolamid ein, Ammoniak bildend, das sich mit der Wasserstoffsäure oder mit dem Sauerstoffsäurehydrat vereinigt, während das Radical Glycolyl an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs des Wassers tritt und Glycolsäurehydrat bildet.

Da entschieden die Gegenwart des Wassers die Ursache der erwähnten Zersetzungsweise des Glycolamids durch Säuren ist, so mufs sich dieser Körper, wenn wasserfreie Salzsäure darauf einwirkt, ohne Zweifel anders verhalten.

Es können drei Fälle eintreten. Entweder wirkt die Salzsäure gar nicht darauf ein, oder die Ammoniaknatur des Glycolamids erlaubt trotz der Negativität des Glycolyls noch die Bildung einer dem Chlorammonium analogen Verbindung, oder es geschieht eine Zersetzung, die aber unter allen Umständen eine andere sein mufs, als in dem Falle, in welchem wasserhaltige Salzsäure darauf wirkt.

Welcher dieser drei Fälle wirklich eintritt, läfst sich voraussichtlich leicht durch einen Versuch ermitteln. Leitet man trocknes salzsaures Gas über Glycolamid, so wird im ersten Fall das Gewicht desselben nicht vermehrt werden. Findet der zweite Fall statt, so mufs das aufgenommene Salzsäurequantum ein Aequivalent betragen. Im letzten Fall endlich könnte dieses Quantum entweder gleich zwei Aequivalenten sein, wie die folgende Gleichung ausweist :

$$1)\quad \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{NH^4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

oder wie im zweiten Falle gleich einem Aequivalent; dann müfste aber das durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser so leicht erkennbare Glycolid entstehen, wie aus folgender Gleichung hervorgeht :

$$2)\quad N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta \\ H \quad H\end{matrix}\right\}\Theta \\ H \\ H\end{cases} + \left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}NH^4 \\ Cl\end{matrix}\right\} + (C^2H^2\Theta)\Theta.$$

Um hierüber zu entscheiden, wurden 0,2017 Grm Glycolamid in einem zweimal rechtwinkelig gebogenen Rohr abgewogen und bei 100° C. durch einen trockenen Luftstrom von aller Feuchtigkeit befreit, wobei sein Gewicht sich auf 0,2013 Grm. verminderte und eine geringe Menge kleiner Glycolamidkrystalle an die kälteren Stellen des Rohrs ansublimirte. Nun wurde ein Strom trockenen salzsauren Gases durch das kalte Rohr geleitet, dessen Einwirkung, da sie bald aufzuhören schien, ich durch gelinde, 100° C. nicht erreichende Wärme zu befördern suchte.

Dadurch entstand nach 15 Minuten eine farblose, durchsichtige, dickflüssige Flüssigkeit, die beim Erkalten anfangs nicht wieder undurchsichtig werden zu wollen schien, endlich aber krystallinisch wurde.

Als das Rohr nun durch einen trockenen Luftstrom von allem salzsauren Gas befreit war, wog der Inhalt desselben 0,2463 Grm.

Da dieser Gewichtszuwachs nicht der Aufnahme eines Aequivalents Chlorwasserstoff entspricht, so wurde dieses Gas noch eine Stunde durch das erwärmte Rohr geleitet, wobei dieses noch an Gewicht zunahm. Der Inhalt desselben wog nun 0,2664 Grm., war aber an einigen Stellen der Oberfläche weifslich trübe geworden. Die klaren Partieen des Röhreninhalts zeigten nun selbst nach vollkommenstem Erkalten keine Spur von Krystallisation.

Die 0,2013 Grm. Glycolamid hatten 0,0651 Grm. Chlorwasserstoff absorbirt. Die gebildete Verbindung enthielt also 24,44 pC. dieses Körpers, während eine Verbindung gleicher Atome Glycolamid und Chlorwasserstoff 32,74 pC. des letzteren enthalten mufs.

Durch ferneres Einleiten dieses Gases fand allerdings noch weitere Absorption desselben statt, aber so langsam, dafs ich den Versuch unterbrach.

Die beobachteten Erscheinungen erklären sich nun in folgender Weise. Die anfängliche Einwirkung des salzsauren Gases auf das Glycolamid konnte defshalb in der Kälte nur eine sehr unvollkommene sein, weil sich auf der Oberfläche desselben eine dickliche, aus salzsaurem Glycolamid bestehende Masse bildete, welche das noch freie Glycolamid so umhüllte, dafs es vor der ferneren Einwirkung des salzsauren Gases geschützt war.

Beim Erkalten der nur 15 Minuten in der Wärme mit Salzsäuregas behandelten Substanz krystallisirte aus der durchsichtigen dicken Flüssigkeit Glycolamid heraus. Die oberflächliche Trübung der Masse, die eintrat, als nach der ersten Wägung von Neuem salzsaures Gas durch das Rohr geleitet wurde, erklärt sich dadurch, dafs in dieser Zeit etwas Feuchtigkeit in dasselbe eingedrungen war, welche einen geringen Antheil des salzsauren Glycolamids in Glycolsäurehydrat und Salmiak verwandeln mufste. In der That hatten auch die Theilchen der trüben Masse das äufsere Ansehen sehr kleiner Salmiakkrystalle.

Die Verminderung der Menge des unverbundenen Glycolamids war die Ursache, dafs dasselbe aus dieser gummiartigen Masse nicht mehr herauskrystallisirte.

Die so langsame fernere Absorption des Chlorwasserstoffgases war bedingt durch die zähflüssige Beschaffenheit der Masse, in deren Inneres das Gas nicht eindringen konnte.

Dafs die gummiartige Masse eine Verbindung von Glycolamid mit Salzsäure enthielt, ergiebt sich theils aus ihrer Durchsichtigkeit, theils daraus, dafs dieselbe in Wasser vollkommen löslich war. Hätte das absorbirte Gas eine Zersetzung eingeleitet, so hätten Chlorammonium und Glycolid

gebildet sein müssen, welche keine durchsichtige gummiartige Masse bilden können, und von denen letzteres in kaltem Wasser nicht löslich ist.

Das freilich noch freies Glycolamid enthaltende salzsaure Glycolamid ist eine farblose, oder kaum gelbliche, durchsichtige, gummiähnliche Masse, die in der Wärme zu einer sehr dickflüssigen Flüssigkeit schmilzt, sich in Wasser sehr leicht löst, aber dadurch sofort zersetzt wird. Diese Lösung reagirt stark sauer und entwickelt mit Kalilösung versetzt schon in der Kälte reichlich Ammoniak. Läfst man die Lösung verdunsten, so krystallisirt Salmiak in einer dickflüssigen, offenbar aus Glycolsäurehydrat bestehenden Masse. Die Verbindung ist daher nur im wasserfreien Zustande beständig.

Ein zweiter Versuch, bei welchem ich eine höhere Temperatur anwendete, um eine vollständigere Sättigung des Glycolamids durch Salzsäure zu erzielen, führte zu ganz anderen Resultaten.

0,2038 Grm. vollkommen getrockneten, gepulverten Glycolamids nahmen bei der Temperatur von 130° C. im Strom des salzsauren Gases um 0,0723 Grm. zu. Noch eine Stunde in derselben Weise behandelt erhöhte sich sein Gewicht um 0,002 Grm., endlich eine Stunde bei 150° C. ebenso behandelt noch um 0,0007 Grm. Im Ganzen betrug der Gewichtszuwachs 0,075 Grm. Die Masse erschien gleich bei der ersten Wägung undurchsichtig und nicht merklich krystallinisch. Sie war selbst bei 150° C. nicht geschmolzen.

Als Wasser in das Rohr gebracht wurde, löste sich sein Inhalt nicht. Eine weifse amorphe Masse blieb ungelöst, die sich auch in kochendem Wasser nur schwierig auflöste und aus der erkaltenden Lösung sich wie Glycolid als feines weifses amorphes Pulver ausschied. Die Lösung reagirte sauer. In Ammoniak löste sich diese Substanz langsam auf.

Offenbar war bei diesem Versuch die Zersetzung in Salmiak und Glycolid eingetreten, wie sie die Gleichung (2) (siehe S. 320) andeutet. Bei der Einwirkung des salzsauren Gases auf Glycolamid kann also, je nachdem die Temperatur niedrig oder hoch ist, entweder salzsaures Glycolamid, oder ein Gemisch von Salmiak und Glycolid entstehen.

Um mich zu überzeugen, dafs auch bei höherer Temperatur, wie ich der dichten Beschaffenheit der Masse willen vermuthete, nicht die ganze Menge des Glycolamids zersetzt werde und die beobachtete zu geringe Gewichtszunahme nicht etwa durch Verflüchtigung irgend eines Stoffs veranlafst worden sei, bestimmte ich ihren Chlorgehalt. Ich erhielt 0,2929 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0724 Grm. Chlor. Wäre die ganze Menge des Glycolamids in Chlorammonium und Glycolid übergegangen, so hätte ich 0,0965 Grm. Chlor erhalten müssen. Die gefundene Menge Chlorsilber entspricht aber 0,0745 Grm. Chlorwasserstoff, wie man sieht, nahezu der Menge, um welche sich das Gewicht des Rohrs durch die Einwirkung dieses Gases vermehrt hatte.

Versucht man sich von dem Grunde Rechenschaft zu geben, wefshalb das Glycocoll durch verdünnte Säuren nicht in Ammoniaksalz und Glycolsäure zersetzt wird, wohl aber das Glycolamid, so mufs derselbe nothwendig in der verschiedenen Constitution der in beiden Körpern enthaltenen Radicale gesucht werden, welche, wie schon im Eingange erwähnt, das verschiedene Verhalten beider Körper gegen Basen so einfach erklärt. Allein da es nur das Wasser ist, welches die Zersetzung bedingt, die ja bei Abwesenheit desselben nicht eintritt, so mufs auch die Constitution dieses Körpers in Betracht gezogen werden.

Es ist Thatsache, dafs von den beiden Atomen Wasserstoff in einem Molecul Wasser das eine besonders leicht

durch Metalle vertretbar ist, das zweite dagegen bei Weitem weniger leicht, dafs aber die drei Atome Wasserstoff des Ammoniaks sämmtlich nur schwierig durch Metalle ersetzt werden können. Es sei mir der Kürze wegen gestattet, die leicht durch Metall vertretbaren Wasserstoffatome positive, diejenigen, welche diese Eigenschaft nicht haben, negative zu nennen.

Tritt nun Glycolamid mit Säuren und Wasser in Berührung, so kann das negative Wasserstoffatom leicht an Stelle des Glycolyls treten und Ammoniak bilden, weil dieses neben dem Sauerstoff des Wassers positiven Wasserstoff bedarf, um in Glycolsäure überzugehen. Läfst man dagegen diese Körper auf Glycocoll einwirken, so würde zwar das negative Wasserstoffatom des Wassers ebenfalls Ammoniak bildend an die Stelle des Aciglycolyls treten können; allein diefs geschieht nicht, weil das aus dem Wasser übrig bleibende positive Wassertoffatom mit dem dazu gehörigen Sauerstoff nicht im Stande ist, mit dem schon positiven Wasserstoff enthaltenden Aciglycolyl Glycolsäurehydrat zu bilden. Entstünde auf diese Weise Glycolsäure, so würde sie zwei positive Wasserstoffatome enthalten müssen, sie würde eine wahre zweibasische Säure sein, welche aber die Glycolsäure bekanntlich nicht ist.

Halle, den 11. Mai 1862.

Ueber den Acetoxacetsäureäther (Acetoglycolsäureäther);

von *Demselben.*

Schon in meiner Arbeit „über zwei neue Reihen organischer Säuren“ *) erwähnte ich des von mir beabsichtigten Versuchs, durch Einwirkung der Hydrate der Essigsäurereihe auf monochloressigsaure Alkalien Säuren zu erzeugen, von denen ich es damals noch für möglich hielt, wenn es auch im Grunde nicht sehr wahrscheinlich war, dafs sie der Oxalsäurereihe angehören könnten. Kurz nach Publication dieses Aufsatzes kam mir die Arbeit von Wurtz „neue Untersuchungen über die Milchsäure“ **) zu, in welcher derselbe der Umwandlung des Chlorpropionsäureäthers unter dem Einflufs des buttersauren Kali's in Butyrylmilchsäureäther Erwähnung thut, eine Reaction, welche der oben bezeichneten im Wesentlichen gleich ist.

Diefs war der Grund, wefshalb ich den damals angekündigten Versuch bis jetzt nicht gemacht habe. Da es mir jedoch von Interesse schien, zu untersuchen, welche Constitution das Amid ***) besitzt, welches aus einem solchen neben dem Alkoholradical ein ein- und ein zweiatomiges Säureradical enthaltenden Aether erzeugt werden kann, ob es ferner nicht möglich sein sollte, daraus Metallderivate zu erzeugen, in denen noch jene beiden Säureradicale enthalten

) Pogg. Ann. CIX, 301.

**) Diese Annalen CXII, 235*.

***) Wurtz (Ann. chim. phys. [3] LIX, 180) will aus dem oben erwähnten Butyrylmilchsäureäther ein freilich noch nicht analysirtes Amid erhalten haben.

sind, Substanzen, von welchen wir allerdings in der Benzoglycol- und Benzomilchsäure schon Analoge kennen, so habe ich den Gedanken der Darstellung von Acetoxacetsäureverbindungen von Neuem aufgenommen. Meine Versuche lehren, dafs es nach der von Wurtz zur Darstellung des Butyrylmilchsäureäthers (oder nach meiner Bezeichnungsweise des Butyroxypropionsäureäthers) angewendeten Methode leicht gelingt, den Acetoxacetsäureäther zu erhalten.

Meine ersten Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate. Es waren nämlich vier Theile Monochloressigsäureäther mit drei Theilen geschmolzenen und gepulverten essigsauren Natrons und Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und darin 14 Stunden zuerst auf 135° C., zuletzt auf 150° C. erhitzt worden. Der Alkohol, der nur dazu dienen sollte, die innigere Berührung des darin löslichen essigsauren Natrons mit dem Aether zu bewirken, ging selbst in den chemischen Procefs mit ein.

Als nämlich das Rohr geöffnet wurde, fand sich darin ein feinkörniges fast weifses Pulver, das aus Chlornatrium und essigsaurem Natron bestand. Die davon getrennte braune Flüssigkeit roch stark nach Essigäther. Im Wasserbade destillirt wurde ein ebenfalls danach riechendes Destillat gewonnen, welches mit Barythydrat erhitzt eine reichliche Menge essigsauren Baryts lieferte, der durch die bekannten Reagentien als solcher erkannt wurde. Es war aber auch noch eine kleine Menge glycolsauren Baryts beigemengt. Denn nach partieller Zersetzung des Salzes durch Schwefelsäure und Verdunstung der dabei freigewordenen Essigsäure im Wasserbade blieb ein Rückstand, der mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt ein Filtrat lieferte, das beim Erkalten eine kleine Menge des schwer löslichen glycolsauren Kupferoxyds absetzte. Ich fand darin 36,96 pC. Kupferoxyd, während die Theorie 37,21 pC. verlangt.

Zweifellos war die Glycolsäure in dem erwähnten Destillat in Form des Aethers derselben enthalten, der, wie ich zeigen werde, den gröfsten Theil des im Wasserbade nicht überdestillirten Rückstandes ausmachte.

Durch mehrfache fractionirte Destillation dieses Rückstandes ward schliefslich ein bei 155 bis 157° C. kochendes mittleres Destillat gewonnen, welches ziemlich reiner Glycolsäureäther war, von dem ich *) angegeben habe, dafs er bei 155° C. kocht. Es besafs alle Eigenschaften dieses Aethers und führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen :

I. 0,3804 Grm. desselben lieferten 0,6264 Grm. Kohlensäure und 0,2496 Grm. Wasser.

II. 0,3063 Grm. gaben 0,5078 Grm. Kohlensäure und 0,2023 Grm. Wasser.

Es wurde also gefunden :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	44,91	45,21	46,15	4 Є
Wasserstoff	7,29	7,34	7,69	8 H
Sauerstoff	47,80	47,45	46,16	3 Ѳ
	100,00	100,00	100,00.	

Diese Analysen stimmen nicht ganz vollkommen mit der Zusammensetzung des Glycolsäureäthers. Da ich mich jedoch überzeugte, dafs die analysirte Substanz sich in Wasser freilich zu einer trüben Flüssigkeit auflöste und in dieser Lösung durch Barythydrat in glycolsauren Baryt überging, aus dem durch schwefelsaures Kupferoxyd leicht die bekannten blauen Kryställchen von glycolsaurem Kupferoxyd erhalten werden konnten, so durfte aus jener Abweichung der gefundenen Resultate von den berechneten auf eine Verunreinigung des Aethers geschlossen werden, die bei der geringen Menge mir zu Gebote stehender Substanz durch fractionirte Destillation nicht entfernt werden konnte.

) Pogg. Ann. CXIV, 448.

Diese Verunreinigung bestand theils in noch unzersetztem Monochloressigsäureäther, dessen Gegenwart durch eine Prüfung auf Chlor dargethan wurde, theils in einem anderen Aether, der auch in den über 160° C. übergehenden Destillaten enthalten war. Diese lösten sich nämlich im Wasser nicht vollkommen auf, setzten vielmehr eine kleine Menge eines darin schwer löslichen Oeles ab. Die geringe Quantität desselben erlaubte nur festzustellen, dafs sein Kochpunkt um 180° C. herum liegt, und dafs es durch Basen in essig- und glycolsaures Salz übergeht. Hiernach ist dieser Körper der Acetoxacetsäureäther, der wie ich zeigen werde bei 179° C. kocht.

Abgesehen von diesem nur in kleiner Menge entstehenden Aether sind die Producte der Einwirkung des Monochloressigsäureäthers auf essigsaures Natron bei Gegenwart von Alkohol : Essigäther, Glycolsäureäther und Chlornatrium. Die stattfindende Zersetzung kann durch die Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ Na \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C^2H^2\Theta \\ Cl \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^2H^2\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt werden. Sie ist derjenigen ganz analog, welche bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Monochloressigsäureäther auf glycolsaures Natron stattfindet. *)

Durch Verminderung der Menge des angewendeten Alkohols gelang es nicht, die Bildung einer gröfseren Menge des Acetoxacetsäureäthers zu veranlassen.

Als dagegen der Alkohol ganz fortgelassen und die Mischung des Monochloressigsäureäthers und des essigsauren Natrons 9 Stunden lang auf 160 bis 170° C. erhitzt worden war, wurde auf Zusatz von Wasser eine darin nicht lösliche, bei 160° C. kochende, reichlich Chlor enthaltende Flüssigkeit

---

) Pogg. Ann. CXIV, 448.

erhalten. Der Monochloressigsäureäther war also unvollkommen zersetzt.

Durch wesentliche Steigerung der Temperatur die Zersetzung zu vollenden gelingt nicht; denn schon gegen 180° C. erzeugt sich eine bedeutende Menge eines nach Essigäther riechenden Gases, die Masse wird sehr dunkel und enthält eine braune, in Wasser, selbst kochendem, nur wenig lösliche, amorphe, schwer verbrennliche, dabei einen alkalisch reagirenden Rückstand lassende, also aus dem Natronsalz einer der Huminsäure ähnlichen Säure bestehende Substanz.

Hoffend, es werde mir gelingen, durch anhaltende Einwirkung einer Temperatur von 165 bis 175° C. auf ein Gemisch gleicher Theile von Monochloressigsäureäther und essigsaurem Natron ersteren vollkommen oder doch so weit zu zersetzen, dafs es mit Leichtigkeit gelingen werde, den neu gebildeten Aether durch fractionirte Destillation zu reinigen, liefs ich mehrere dasselbe enthaltende Röhren 18 Stunden jener Temperatur ausgesetzt.

Den Inhalt der Röhren zog ich nun mit Aether aus, schüttelte die Lösung mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron und entwässerte sie durch Chlorcalcium, worauf im Wasserbade der Aether abdestillirt wurde.

Der Rückstand von dieser Destillation wurde nun einer zweifachen fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst das zwischen 177 und 190° C., dann das zwischen 177 und 181° Uebergehende gesammelt war.

Das so erhaltene Product lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	46,47	46,19	46,29	49,31	6 Є
Wasserstoff	6,88	6,80	6,60	6,85	10 H
Sauerstoff	46,65	47,01	47,11	43,84	4 Θ
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Man sieht, dafs diese Flüssigkeit nicht der reine Acetoxacetsäureäther war. Es fand sich darin noch eine bedeutende Menge Chlor. Defshalb ward sie noch einmal der fractionirten Destillation unterworfen, und zwar so, dafs, nachdem das unter 177° C. Ueberdestillirende entfernt war; von dem nun folgenden Destillat der gröfste Theil, welcher bei 177 bis 178° C. überging, und schliefslich der sehr geringe, bei 178 bis 180° C. übergehende Rest gesondert aufgefangen wurde. Beide unterwarf ich der Analyse. Jener führte zu den unter I., dieser zu den unter II. angegebenen Zahlen :

I. 0,1942 Grm. lieferten 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,1168 Grm. Wasser.

II. Aus 0,1842 Grm. des letzten Destillats erhielt ich 0,3311 Grm. Kohlensäure und 0,1118 Grm. Wasser.

Hieraus folgt :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	46,77	49,02	49,31	6 C
Wasserstoff	6,65	6,74	6,85	10 H
Sauerstoff	46,58	44,24	43,84	4 O
	100,00	100,00	100,00.	

Hiernach war das erste Destillat noch unrein. Es enthielt in der That noch Chlor; das letzte war dagegen der reine Acetoxacetsäureäther. Es enthielt kein Chlor mehr.

Die Menge des so gewonnenen reinen Products war so gering, dafs weitere Versuche damit unmöglich waren. Doch gelang es mir, durch vielfache Wiederholung einer sehr langsamen fractionirten Destillation der davon abgeschiedenen chlorhaltigen Flüssigkeiten noch eine reichliche Menge eines ziemlich reinen Aethers abzuscheiden, der bei der Analyse folgende Zahlen lieferte :

I. 0,202 Grm. gaben 0,3557 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser.

II. 0,2198 Grm. lieferten 0,3873 Grm. Kohlensäure und 0,1303 Grm. Wasser.

III. Aus 0,2031 Grm. endlich erhielt ich 0,3585 Grm. Kohlensäure und 0,1197 Grm. Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	48,02	48,06	48,14	49,31	6 Є
Wasserstoff	6,60	6,59	6,55	6,85	10 H
Sauerstoff	45,38	45,35	45,31	43,84	4 Θ
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die analysirte Substanz war bei 178 bis 179° C. aufgefangen worden. Ihr Kochpunkt war constant. Dessenungeachtet enthielt sie noch merkliche Mengen von Monochloressigsäureäther.

Als dieser Aether nochmals der fractionirten Destillation unterworfen wurde, wobei der gröfste Theil abdestillirt war, ehe man zur Aufsammlung des zu analysirenden Antheils schritt, ward endlich ein Destillat erhalten, welches nahe die Zusammensetzung des Acetoxacetsäureäthers besafs. Die Analysen ergaben :

I. 0,2099 Grm. lieferten 0,3769 Grm. Kohlensäure und 0,1340 Grm. Wasser.

II. 0,1996 Grm. gaben 0,3588 Grm. Kohlensäure und 0,1248 Grm. Wasser.

Daraus folgt folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	48,97	49,03	49,31	6 Є
Wasserstoff	7,09	6,95	6,85	10 H
Sauerstoff	43,94	44,02	43,84	4 Θ
	100,00	100,00	100,00.	

Aber auch diese Flüssigkeit enthielt noch eine freilich kaum nachweisbare Spur Chlor. Hieraus ergiebt sich, dafs man bei Darstellung des Acetoxacetsäureäthers, um die schwierige Trennung desselben von dem Monochloressigsäureäther zu vermeiden, die Mischung dieses letzteren mit dem essigsauren Natron so lange bei 165 bis 175° C. er-

hitzen mufs, bis in den ätherischen Auszug der Mischung kein Chlor mehr übergeht.

Vortheilhaft habe ich es gefunden, die durch die erste Behandlung des Monochloressigsäureäthers mit essigsaurem Natron, Extraction mit absolutem Aether und Abdestilliren des letzteren im Wasserbade erhaltene noch unreine Substanz noch einmal mit dem gleichen Gewicht jenes Salzes einzuschmelzen und 24 Stunden auf 175° C. zu erhitzen. Die nun durch Ausziehen mit absolutem Aether und Abdestilliren dieses letzteren im Wasserbade erhaltene Flüssigkeit kann man in einer Retorte, deren Hals schwach ansteigend gestellt ist, der Destillation unterwerfen. Bei meinem Versuche stieg der Kochpunkt sehr schnell auf 176°,5 C., ohne dafs Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen wäre. Treibt man nun durch lebhaftes Sieden nach und nach etwas Flüssigkeit in Dampfform in die Vorlage über, so steigt der Kochpunkt allmälig auf 178° C. Jetzt neigt man den Hals der Retorte abwärts, und das nun zwischen 178 und 180° C. Aufgesammelte liefert, wenn es noch einmal fractionirt destillirt wird, im mittleren Destillate den reinen Acetoxacetsäureäther.

Die Bildung dieses Aethers kann durch die Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta^2H^2\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\\ \Theta^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta^2H^3\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta^2H^2\Theta\\ \Theta^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ \Theta^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt werden.

Der Acetoxacetsäureäther ist eine farblose, ölartige, aber ziemlich dünnflüssige, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Flüssigkeit von schwachem, fruchtartig ätherischem Geruch. In vielem Wasser löst sich derselbe vollkommen auf und diese Lösung besitzt nur schwach saure Reaction. Schüttelt man ihn aber mit einer geringen Menge Wasser, so bleibt der gröfste Theil ungelöst und sinkt in Form ölähnlicher Tropfen zu Boden. Entzündet brennt er zuerst mit

vollkommen blauer, nicht merklich leuchtender Flamme. Kommt er dann ins Kochen, so wird die Flamme gelb und leuchtend, aber ihre Leuchtkraft ist auch jetzt nur gering.

Dieser Aether kocht bei 179° C. Sein spec. Gewicht fand ich bei 17° C. = 1,0993 *). Seine Dampfdichte ergab sich = 5,1954. Diese Zahl gründet sich auf folgende Versuchsdaten :

Mehrgewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	0,961 Grm.
Temperatur des Paraffinbades	210° C.
Temperatur der Luft bei den Wägungen . .	19° C.
Barometerstand	0,741 M.
Capacität des Ballons	387 CC.
Zurückgebliebene Luft	6 CC.

Die für eine Condensation zu zwei Volumen berechnete Zahl ist 5,0554.

Die Versuche, aus dem Acetoxacetsäureäther Acetoxacetamid darzustellen, haben keinen günstigen Erfolg gehabt.

Zuerst liefs ich wässeriges Ammoniak in der Kälte auf den Aether einwirken. Er löste sich darin auf. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bildeten sich in dem syrupartigen Rückstand grofse prismatische Krystalle. Die Masse reagirte sauer und enthielt gebundenes Ammoniak, welches durch Platinchlorid nachgewiesen wurde. Auch Essigsäure war darin enthalten, deren Geruch auf Zusatz von Schwefelsäure sich entwickelte.

Die grofsen Krystalle waren, wie es schien, Glycolamid, denn durch Umkrystallisiren gereinigt, reagirte ihre Lösung nicht sauer. Aus der heifsen alkoholischen Lösung krystallisirten sie genau wie das Glycolamid **), entwickelten mit

*) Da dem Aether noch etwas Monochloressigsäureäther beigemengt war, dessen spec. Gewicht ich = 1,168 fand, so mag die Zahl 1,0993 um ein Unbedeutendes zu hoch sein.

**) Pogg. Ann. CXIV, 451*.

Natronkalk erhitzt reichlich Ammoniak, aber ihre alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid keinen Niederschlag.

Die von diesen Krystallen möglichst getrennte Flüssigkeit enthielt noch etwas glycolsaures Ammoniak. Denn die neutralisirte Lösung gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von glycolsaurem Kupferoxyd. Aufserdem aber enthielt sie auch Acetamid. Denn die von dem glycolsauren Kupferoxyd getrennte Flüssigkeit lieferte, als sie zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahirt war, nach Verdunstung des Alkohols einen syrupartigen Rückstand, der über Schwefelsäure endlich zu einer krystallinischen Masse gestand. Bei diesem Versuch war also neben essig- und glycolsaurem Ammoniak Glycolamid und Acetamid entstanden.

Als darauf eine Lösung des Aethers in absolutem Alkohol mit Ammoniakgas in der Kälte gesättigt, und die Flüssigkeit einige Tage sich selbst überlassen war, setzte die etwas röthlich gewordene Flüssigkeit beim Verdunsten über Schwefelsäure einen in weifsen Nadeln krystallisirenden Körper ab, der durch Waschen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt frei von Ammoniak war und in jeder Beziehung dem Glycolamid glich.

Die nähere Untersuchung dieser Krystalle lehrte, dafs sie reichlich Stickstoff enthielten, nicht sauer reagirten, nicht süfs *), dagegen schwach salzig und kühlend, schliefslich schwach bitterlich schmeckten, bei 120° C. flüssig wurden und in absolutem Alkohol in der Kochhitze löslich waren.

Bei der Analyse lieferten 0,2363 Grm. dieser Substanz 0,2761 Grm. Kohlensäure und 0,1413 Grm. Wasser.

*) Meine frühere Angabe, das Glycolamid schmecke schwach süfs, war ein durch die geringe Menge der mir damals zu Gebot stehenden Substanz veranlafster Irrthum.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	31,87	32,00	2 C
Wasserstoff	6,64	6,66	5 H
Stickstoff	—	18,67	1 N
Sauerstoff	—	42,67	2 O
		100,00.	

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge trocknete über Schwefelsäure zu einem Syrup ein, der nach langem Stehen in trockener Luft zu einer strahlig-krystallinischen Masse gestand, die vollkommen das Ansehen des Acetamids hatte.

Um zu untersuchen, ob sie wirklich daraus bestand, prüfte ich sie zunächst auf Ammoniak. Platinchlorid gab in einer alkoholischen Lösung derselben allerdings einen freilich nur äufserst geringen Niederschlag, so dafs auch eine alkoholische Ammoniaklösung den Acetoxacetsäureäther nicht ganz ohne Bildung von Ammoniaksalzen zersetzt. In der Hitze schmolz sie schon unter der Kochhitze des Wassers, destillirte dann farblos über, und das Destillat erstarrte über Schwefelsäure stehend wieder krystallinisch. Kalihydrat entwickelte daraus in der Kochhitze reichlich Ammoniak. Das Product lieferte mit Phosphorsäure destillirt eine entschieden nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Das daraus dargestellte Natronsalz verhielt sich gegen Reagentien (angewendet wurde Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd und -Quecksilberoxydul, Schwefelsäure, so wie Alkohol mit Schwefelsäure) durchaus wie essigsaures Natron.

Hiernach setzt alkoholische Ammoniaklösung den Acetoxacetsäureäther in Glycolamid, Acetamid und Alkohol um. Die Nebenzersetzung in essigsaures und glycolsaures Ammoniak, welche bei Anwendung wässeriger Ammoniaklösung

sehr merklich erscheint, ist hier dagegen nur höchst unbedeutend. Die Hauptzersetzung kann durch die Gleichung

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^2H^2O\\C^2H^3O\end{array}\right\}O\\ \quad C^2H^5\end{array}\right\}O + 2\,NH^3 = N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C^2H^2O\\H\end{array}\right\}O\\H\\H\end{array}\right. + N\left\{\begin{array}{l}C^2H^3O\\H\\H\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\end{array}\right\}O$$

ausgedrückt werden.

Ein letzter Versuch, durch Verminderung des Ammoniakquantums zum Ziele zu gelangen, schlug ebenfalls fehl. Ich löste nämlich ein gewogenes Quantum des Aethers in absolutem Alkohol und leitete aus der äquivalenten Menge Chlorammonium erzeugtes Ammoniak in diese Lösung, hoffend, dafs in der Kälte die Umsetzung nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^2H^2O\\C^2H^3O\end{array}\right\}O\\ \quad C^2H^5\end{array}\right\}O + NH^3 = N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^2H^2O\\C^2H^3O\end{array}\right\}O\\H\\H\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\end{array}\right\}O$$

erfolgen werde.

Die Flüssigkeit mufste sehr lange sich selbst überlassen bleiben, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Dann hatten sich weifse Krystalle ausgeschieden, die sich leicht als Glycolamid erkennen liefsen. Die Flüssigkeit aber roch intensiv nach Essigäther. Namentlich als sie von den Krystallen abgegossen wurde und letztere in der lose verstopften Flasche einige Zeit gestanden hatten, war der Geruch der in letzterer restirenden Flüssigkeit unverkennbar der des Essigäthers geworden.

Die abgegossene Flüssigkeit lieferte im Wasserbade ein nach Essigäther riechendes Destillat, das mit Barythydrat heifs behandelt eine verhältnifsmäfsig reichliche Menge eines Salzes lieferte, das alle Reactionen des essigsauren Baryts besafs.

Hiernach war die Zersetzung nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^2H^2O\\C^2H^3O\end{array}\right\}O\\ \quad C^2H^5\end{array}\right\}O + N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right. = N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C^2H^2O\\H\end{array}\right\}O\\H\\H\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\C^2H^5\end{array}\right\}O$$

geschehen. Auf die angegebene Weise kann also ein Acetoxacetamid nicht dargestellt werden.

Die Versuche, ein Metallderivat der Acetoxacetsäure aus dem Aether derselben darzustellen, führten dagegen zu günstigerem Resultat.

Bringt man den Aether in wenig Wasser, so löst er sich darin selbst nach langer Zeit nicht vollkommen auf. Kocht man ihn damit einige Zeit, so bleibt er ebenfalls ungelöst, allein beim Erkalten der kochenden wässerigen Lösung trübt sie sich, zum Beweise, dafs dieser Aether in kochendem Wasser löslicher ist, als in kaltem.

Bringt man dagegen den Aether in die wässerige Lösung irgend einer Basis, so löst er sich schnell auf, und hat man einen Ueberschufs der letzteren angewendet, so ist in der Lösung glycolsaures und essigsaures Salz enthalten. Auch wenn man einen Ueberschufs des Aethers anwendet, findet man in dem Product stets etwas glycolsaures Salz, was beweist, dafs auch in diesem Falle wenigstens eine theilweise Zersetzung der gebildeten Acetoxacetsäure eintritt.

Wendet man bei diesem Versuch als basische Substanz Kalk an, so krystallisirt beim Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe zuerst glycolsaurer Kalk heraus *). Und wenn man diesen möglichst entfernt hat, so bilden sich sehr leicht lösliche prismatische Krystalle, die sich durchaus anders verhalten, als essigsaurer Kalk.

Die Analyse dieser gepulverten und mit Alkohol ausgezogenen Krystalle wies darin einen Gehalt von 12,4 pC. Kry-

*) Zwei Proben des so erhaltenen Salzes verloren bei 150° C. 28,9 und 29,19 pC. Wasser und die wasserfreie Substanz hinterliefs in der Glühhitze 29,41 und 29,59 pC. Kalk. Die Theorie verlangt 27,48 pC. Wasser und 29,47 pC. Kalk.

stallwasser nach, das bei 110° C. ausgetrieben werden konnte. Die wasserfreie Substanz enthielt 22,45 pC. Kalk.

Da der wasserfreie glycolsaure Kalk 29,47 pC., der essigsaure dagegen sogar 35,44 pC. Kalk enthält, so ist klar, dafs in dem untersuchten Salz eine Säure von höherem Atomgewicht enthalten war. Der reine acetoxacetsaure Kalk dürfte freilich nur 20,44 pC. Kalk enthalten. Ohne Zweifel war noch essigsaurer Kalk, und wohl auch eine Spur glycolsauren Kalks beigemengt.

Dafs das Salz aber im Wesentlichen aus acetoxacetsaurem Kalk bestand, ergab sich daraus, dafs es beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser in glycolsauren und essigsauren Kalk überging.

Die durch Kohlensäure neutralisirte Lösung setzte nämlich beim Verdunsten die characteristischen Krystalle des glycolsauren Kalks ab, und die Mutterlauge von diesen Krystallen zeigte alle Reactionen des essigsauren Kalks.

Die beschriebenen Vorversuche führten zu folgender Darstellungsmethode des acetoxacetsauren Kalks.

Der Acetoxacetsäureäther wird in Wasser gebracht, und zu diesem in kleinen Portionen nicht ganz die äquivalente Menge vorher durch heftiges Glühen vollkommen kohlensäurefrei gemachten und dann sofort durch Wasser gelöschten Aetzkalks hinzugethan. Nach längerem Stehen wird die noch alkalisch reagirende, aber auch noch schwach nach dem Aether riechende Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, und dann sofort im Vacuum der Verdunstung überlassen. Der dabei sich ausscheidende glycolsaure Kalk wird abgeprefst, die Mutterlauge nochmals verdunstet und diese Operation so oft wiederholt, bis kein glycolsaurer Kalk mehr herauskrystallisirt.

Nun verdunstet man die Lösung im Vacuum beinahe zur Trockne, wobei der acetoxacetsaure Kalk in kleinen prismatischen

Krystallen anschiefst, die man zwischen Fliefspapier scharf auspreſst, dann mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser durchtränkt und nochmals auspreſst. Die erhaltenen Krystalle werden noch ein- oder zweimal in derselben Weise umkrystallisirt und gepreſst, bis sie von essigsaurem Salz gänzlich frei sind, was am besten durch eine Bestimmung des Kalkgehalts des Salzes ausgemittelt werden kann.

Da der acetoxacetsaure Kalk in Wasser sehr leicht löslich ist, so ist natürlicher Weise diese Scheidung desselben von dem essigsauren Kalk, dessen Bildung ganz zu vermeiden mir, wie schon erwähnt, nicht gelungen ist, mit sehr groſsem Verlust verbunden. Deſshalb konnte ich mit dem reinen Salz auch nur wenige Versuche anstellen. Ich habe mich überzeugt, daſs es in Alkohol nur sehr schwer, in absolutem wohl ganz unlöslich ist, und daſs es durch Kochen mit Kalkhydrat in essigsauren und glycolsauren Kalk übergeht.

Endlich habe ich einige analytische Versuche mit demselben angestellt, welche die aus der Theorie erschlossene Zusammensetzung dieses Salzes bestätigen.

Der Wassergehalt wurde durch folgende Versuche ermittelt :

I. 0,1979 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° C. 0,0256 Grm. an Gewicht, enthielten also 12,94 pC. Wasser.

II. 0,3659 Grm. desselben gaben bei 110° C. 0,046 Grm. Wasser ab, d. h. 12,57 pC.

Bei der Analyse des wasserfreien Salzes erhielt ich folgende Zahlen :

I. 0,1723 Grm. hinterlieſsen bei heftiger Glühhitze 0,0366 Grm. Aetzkalk, entsprechend 15,17 pC. Calcium.

II. 0,2380 Grm. desselben hinterlieſsen ebenso behandelt 0,0498 Grm. Kalk, entsprechend 14,95 pC. Calcium.

III. Zur Elementaranalyse dienten 0,3918 Grm., die bei der Verbrennung 0,1370 Grm. Wasser und 0,4886 Grm. Kohlen-

säure*) lieferten. Aufserdem blieben noch 0,0022 Grm. unverbrannter Kohle bei dem Kalk zurück. Hiernach enthält das Salz 3,88 pC. Wasserstoff und 34,57 pC. Kohlenstoff.

Hiernach ist die Zusammensetzung dieser Substanz :

	I.	II.	III.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	—	—	34,57	34,57	35,04	4 Є
Wasserstoff	—	—	3,88	3,88	3,65	5 H
Calcium	15,17	14,95	—	15,06	14,60	1 Ca
Sauerstoff	—	—	—	46,49	46,71	4 Θ
				100,00	100,00	

Hiernach besteht der acetoxacetsaure Kalk aus $Є^4H^5CaΘ^4$ und seine rationelle Formel ist $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Є^2H^2Θ \\ Є^2H^3Θ\end{matrix}\right\}Θ \\ Ca\end{matrix}\right\}Θ$.

In den Krystallen desselben ist aber noch ein Molecul Wasser enthalten. Denn die Versuche ergaben im Mittel 12,75 pC. Wasser, während die Rechnung nach der Formel

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Є^2H^2Θ \\ Є^2H^3Θ\end{matrix}\right\}Θ \\ Ca\end{matrix}\right\}Θ + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}Θ$$

11,61 pC. erfordert.

Versuche, ein Barytsalz der Acetoxacetsäure unmittelbar aus dem Aether darzustellen, mifslangen, weil dieses Salz selbst beim langsamsten Verdunsten nur zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse eintrocknet, die auch aus Alkohol

*) Die Analyse geschah mittelst Kupferoxyd und Sauerstoff. Die bei dem Kalk im Schiffchen zurückbleibende Kohlensäure durch Wägung desselben vor und nach Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak zu bestimmen, gelang nicht, weil die Masse aus dem Schiffchen getreten war. Defshalb wurde nach Wägung des Chlorcalciumrohrs und nach Ersatz des Kupferoxyds durch ein Gemisch von Kupfer- und Bleioxyd der Apparat von Neuem zusammengestellt und nun in einem zweiten Schiffchen in das Rohr gebrachte Salzsäure langsam zu dem kohlensauren Kalk destillirt. Nachdem auch die so entwickelte Kohlensäure in die Kaliapparate übergetrieben war, wurden diese gewogen.

nicht krystallisirt werden kann, weil sie sich darin selbst in der Kochhitze nicht oder nur spurweise auflöst. In kochendem Alkohol wird der acetoxacetsaure Baryt zu einer halbflüssigen, fadenziehenden Masse. Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht in seiner Lösung keine Trübung. Diese Mischung schwärzt sich in der Kochhitze. Das ausgeschiedene Silber bildet aber keinen Spiegel.

Hieraus ergiebt sich, dafs weder das Baryt- noch das Silbersalz zur Reindarstellung eines Metallderivats der Acetoxacetsäure mit Vortheil benutzt werden kann.

Halle, den 22. Mai 1862.

Ueber die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Solanin;

von *C. Zwenger* und *A. Kind.*

In einer früheren Abhandlung *) haben wir nachgewiesen, dafs die Spaltung, die das Solanin beim Kochen mit verdünnten Säuren erfährt, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden mufs :

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{86}H_{70}NO_{32}} + 6\,HO = \underset{\text{Solanidin}}{C_{50}H_{40}NO_2} + \underset{\text{Zucker}}{3(C_{12}H_{12}O_{12})}.$$

Wir haben ferner dorten erwähnt, dafs durch die Einwirkung von concentrirten Säuren auf Solanin zwar Zucker, aber statt des Solanidins zwei neue Basen, die auch direct aus Solanidin vermittelst Schwefelsäure erzeugt werden könnten, entständen, indem durch die Gegenwart von concen-

*) Diese Annalen CXVIII, 129.

trirten Säuren eine Umänderung oder Zersetzung des Solanidins selbst hervorgerufen werde. Ein genaueres Studium dieser letzteren Spaltung hat nun ergeben, dafs hierbei zwar zwei neue Basen gebildet werden, dafs aber nur die eine derselben in einem chemisch-reinen Zustande sich gewinnen läfst.

Löst man nämlich Solanin in kalter concentrirter Salzsäure auf, so fängt bei gewöhnlicher Temperatur die klare Lösung sich bald zu trüben an und nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen hat sich ein rothbrauner, etwas schleimiger Niederschlag ziemlich vollständig ausgeschieden. Hat man bei diesem Versuch, was übrigens zu vorliegendem Zweck unbedingt nothwendig ist, reines Solanin angewandt, so bemerkt man vor dem Beginn der Trübung eine röthliche oder violette, bald gelbwerdende Färbung der Flüssigkeit, während unreines Solanin, namentlich wenn die Salzsäure Spuren von Chlor enthielt, in der Regel zuerst eine intensiv grüne Färbung hervorruft. Der abfiltrirte Niederschlag, der die salzsauren Verbindungen der neuen Alkaloïde enthält, darf wegen seiner Löslichkeit nur einmal mit Wasser, wodurch er alsbald hellgelb gefärbt wird, ausgewaschen werden. Aus der weingeistigen Lösung desselben werden die Basen mit Ammoniak als eine gelatinöse gelbe Masse ausgefällt, welche nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft wiederholt in fein zerriebenem Zustand mit Weingeist ausgekocht werden mufs, um das unzersetzte Solanin und Solanidin, die selten ganz zu fehlen pflegen, zu entfernen. Da die neuen Basen in Alkohol nur wenig löslich sind, so entsteht bei diesem Auskochen mit Weingeist ein nur unbedeutender Verlust.

Eine Trennung der beiden Körper läfst sich dann durch Aether bewerkstelligen, indem die eine Base schon in der Kälte mit gelber Farbe leicht, die andere dagegen nur in unbedeutender Menge in dieser Flüssigkeit löslich ist. Man

läfst den Aether in einem verschlossenen Gefäfs so lange bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Schütteln wiederholt darauf einwirken, bis derselbe fast farblos erscheint und beim langsamen Verdunsten einen nur sehr unbedeutenden krystallinisch-flockigen Rückstand hinterläfst. Auch darf absoluter Alkohol beim Kochen nur Spuren von diesem Körper lösen. Gewöhnlich wurde die so dargestellte, in Aether schwer lösliche Base, die wir Solanicin nennen wollen, zum Zweck der Reinigung nochmals in Weingeist unter Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure gelöst und die filtrirte Lösung durch Ammoniak gefällt. Den erhaltenen Niederschlag trocknete man nach dem Auswaschen mit Wasser unter der Luftpumpe.

Die in Aether leicht lösliche Base wurde beim Verdunsten des Aethers als eine durchscheinend harzartige gelbe Masse erhalten, die beim Uebergiefsen mit wenig Aether das mitaufgelöste Solanicin ungelöst zurückliefs. Unter keiner Bedingung konnte weder die Base selbst, noch ihre in Wasser und Weingeist leicht löslichen Salze krystallisirt erhalten werden. Sie verliert nach dem Trocknen in höherer Temperatur die Eigenschaft, in Aether sich zu lösen, erhält aber dafür die Fähigkeit, in Alkohol löslicher zu werden. Auch eine concentrirte ätherische Lösung scheidet in einem verschlossenen Gefäfs nach sehr langem Stehen einen harzartigen Körper in nicht unbedeutender Menge aus, der sich nicht mehr in Aether löst.

Die Analysen dieser Base gaben kein übereinstimmendes Resultat. Wir fanden in 100 Theilen : 79,29; 80,34; 80,80 Kohlenstoff, 10,50; 10,79; 10,80 Wasserstoff und 3,13; 3,40 Stickstoff, welche Zahlen aber den Beweis liefern, dafs dieser Körper in Bezug auf seine Zusammensetzung dem Solanidin, das 81,08 pC. Kohlenstoff, 10,81 pC. Wasserstoff und 3,78 pC. Stickstoff enthält, sehr nahe steht. Auch die Platinver-

bindung, die beim Glühen 16,74 und 16,92 pC. Platin hinterliefs, stimmt mit dem Platingehalt des entsprechenden Solanidindoppelsalzes (17,12 pC. Platin) ziemlich gut überein. Wir betrachten daher diese Base, die so leicht zu Umsetzungen geneigt ist, als ein modificirtes, unreines Solanidin, welche Annahme noch dadurch unterstützt wird, dafs dieser Körper beim vorsichtigen Erhitzen in einem Kohlensäurestrom unter anderen Zersetzungsproducten auch krystallisirtes Solanidin liefert.

Bei der Spaltung des Solanins durch concentrirte Salzsäure mufs die Anwendung von Wärme vermieden werden, da schon beim schwachen Erhitzen salzsaures Solanidin sich ausscheidet, das, weil es in der Flüssigkeit unlöslich ist, nur schwer und unvollständig eine weitere Zersetzung erleidet. Auch erfährt beim anhaltenden Kochen der freiwerdende Zucker durch die concentrirte Säure eine theilweise Zersetzung, die Flüssigkeit wird dadurch dunkel gefärbt und die ausgeschiedenen Basen sind in Folge dessen sehr unrein.

Solanicin.

Das gefällte und getrocknete Solanicin stellt eine amorphe, hellgelb gefärbte spröde Masse dar, die in dünnen Schichten durchscheinend sich zeigt. In den meisten Flüssigkeiten ist dieses Alkaloïd schwer- oder unlöslich, so namentlich in Aether, Weingeist und Wasser. 1000 Theile Aether lösen in der Kochhitze nur einen halben Theil Solanicin auf. In absolutem Alkohol und in Wasser löst es sich nur spurenweise. Die ätherische Lösung, die kaum gefärbt erscheint, hinterläfst beim Verdunsten das Solanicin in krystallinischen, schwach gelblich gefärbten Flocken; beim sehr langsamen Verdunsten dagegen (z. B. in einem engen Reagensgläschen) erhält man es in kleinen feinen Nadeln ausgeschieden. Es ist wegen seiner Schwerlöslichkeit fast ohne Geschmack

und seine Lösungen reagiren aus demselben Grunde kaum alkalisch. Es neutralisirt aber die Säuren beinahe vollständig. Beim Erhitzen färbt es sich nach und nach dunkelbraun und schmilzt erst, gewöhnlich unter theilweiser Zersetzung, bei einer Temperatur, die über 250° C. liegt. Es brennt mit rufsender Flamme und liefert bei der trockenen Destillation unter Ausscheidung von Kohle ölartige Producte. Beim Uebergiefsen mit concentrirten Säuren wird es in der Regel roth gefärbt; namentlich liefert concentrirte Schwefelsäure dann eine schöne violette Färbung, wenn die Lösung eines Solanicinsalzes tropfenweise damit versetzt wird.

I. 0,1202 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,3662 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

II. 0,2079 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6313 Grm. Kohlensäure und 0,2022 Grm. Wasser.

III. 0,1386 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,422 Grm. Kohlensäure und 0,1376 Grm. Wasser.

IV. 0,208 Grm. Substanz von einer dritten Darstellung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6346 Grm. Kohlensäure und 0,2017 Grm. Wasser.

V. 0,1682 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,045 Grm. Platin.

VI. 0,137 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,0388 Grm. Platin.

Diese Resultate geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	83,09	82,77	83,03	83,18	—	—
Wasserstoff	10,72	10,80	11,03	10,77	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	3,79	3,95.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{50}H_{39}NO$, die in 100 Theilen verlangt :

	berechnet		im Mittel gefunden
Kohlenstoff	300	83,10	83,01
Wasserstoff	39	10,80	10,83
Stickstoff	14	3,88	3,87
Sauerstoff	8	2,22	2,29
	361	100,00	100,00.

Die Salze. — Die Salze des Solanicins sind amorph, harzartig, durchscheinend, von hell- bis rothgelber Farbe. Sie reagiren fast neutral, sind in Wasser leicht, noch leichter in Weingeist, aber nicht in Aether löslich. Die Lösungen, die beim Kochen sich schwach trüben, besitzen einen adstringirenden bitteren Geschmack und zeichnen sich, selbst im verdünnten Zustand, durch eine intensiv gelbe Färbung aus. Die wässerigen Lösungen der Salze werden durch concentrirte Salzsäure ausgefällt. Auf dieser Eigenschaft beruht die Ausscheidung des salzsauren Solanicins bei seiner Darstellung aus Solanin durch concentrirte Salzsäure. Das salzsaure Solanicin geht mit Platinchlorid und mit Goldchlorid eine in Wasser unlösliche Doppelverbindung ein. Das letztere Doppelsalz erfährt aber leicht, selbst beim Lichtabschlufs, eine Reduction. Die Darstellung der Salze wurde nach derselben Methode, die wir schon früher bei der Gewinnung der Solanin- und Solanidinsalze angewandt hatten, ausgeführt, indem nämlich die Lösung des Solanicins in absolutem Alkohol, dem die betreffende Säure im geringen Ueberschusse zugesetzt worden war, durch Aether gefällt wurde.

Salzsaures Solanicin :

0,2787 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,1009 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	Berechnet nach der Formel $C_{50}H_{39}NO$, ClH	Gefunden
Chlor	8,93	8,94.

Platindoppelsalz. — Aus der weingeistigen Lösung des salzsauren Solanicins schied sich beim Zusatz von Platinchlorid diese Doppelverbindung nur unvollständig aus, dagegen wurde sie in citronengelben Flocken durch Aether vollkommen niedergeschlagen.

I. 0,1632 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben nach dem Glühen 0,0285 Grm. Platin.

II. 0,1659 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung gaben 0,0290 Grm. Platin.

III. 0,1739 Grm. Substanz gaben 0,0304 Grm. Platin.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	Berechnet nch der Formel $C_{50}H_{39}NO, ClH, PtCl_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Platin	17,40	17,46	17,48	17,48.

Aus diesen Analysen geht hervor, dafs dem Solanicin die Formel $C_{50}H_{39}NO$ zukommt, und dafs seine Bildung aus dem Solanidin durch den Austritt von einem Aequivalent Wasser hervorgerufen wird. Es findet demnach hier ein ganz analoger Procefs statt, wie wir ihn unter ähnlichen Verhältnissen bei der Darstellung des Kreatinins aus Kreatin durch Liebig, oder des Coniins aus Conydrin durch Wertheim kennen gelernt haben.

Durch die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Solanin wird also das Solanin zuerst in Zucker und Solanidin gespalten, welches letztere aber im Moment seiner Ausscheidung theils modificirt, theils durch Wasserentziehung in eine neue Base verwandelt wird.

Ueber titansäurehaltigen Magneteisenstein;

von *A. Knop.*

Ueber die Zusammensetzung des Titaneisens wie auch der rhomboëdrischen und octaëdrischen Eisenoxyde überhaupt, hat Rammelsberg umfassende Untersuchungen angestellt. Er widmet in seiner Abhandlung *) über diesen Gegenstand den Ansichten Mosander's und H. Rose's über die rationelle Constitution der *rhomboëdrischen* Titaneisensteine eine ausführliche Besprechung. Nach Mosander ist der Sauerstoff der Titansäure im Titaneisen das Doppelte vom Eisenoxydulgehalt desselben und in Folge dessen betrachtet Mosander das $FeOTiO_2$ als isomorph mit Fe_2O_3 und jenes für fähig, mit diesem in jedem Mischungsverhältnifs zusammen zu krystallisiren.

H. Rose nimmt an, dafs die Titansäure im Titaneisen nicht als solche vorhanden sei, sondern als Ti_2O_3 und isomorph mit Fe_2O_3. Bei der Auflösung in Säuren werde, wie es v. Kobell auch experimentell nachgewiesen habe, bei Gegenwart von Fe_2O_3 dieses zu FeO reducirt, während 1 Aeq. TiO_2 gebildet würde.

Rammelsberg giebt bis auf Weiteres der Mosander'schen Ansicht den Vorzug vor der Rose'schen, weil diese, wegen des fast immer vorkommenden Magnesiagehaltes im Titaneisen, zu der unwahrscheinlichen Annahme der Existenz eines Magnesiumsesquioxydes führen würde.

Nachdem Rammelsberg im octaëdrischen Magneteisensteine vom Greiner im Zillerthale *keine* Titansäure fand, welche Karsten darin gefunden zu haben glaubte, ebenso

---

*) Pogg. Ann. CIV, 497 bis 552.

auch in einem Magneteisensteine von Norberg in Westmannland, welcher ihm als Titaneisenstein übergeben worden war, keine Spur von Titansäure nachweisen konnte; nachdem er ferner den dodecaëdrischen Magneteisenstein von Traversella und den von Balmy im Alathale vergeblich auf Titansäure geprüft hatte und aus dem von der Stopfelskuppe bei Eisenach nur 0,1 pC. erhielt, glaubt Rammelsberg den gröfseren Titansäuregehalt des Magneteisensteins mancher vulkanischer Gegenden durch die Annahme eines Gemenges von *octaëdrischem, titanfreiem Magneteisen* mit *rhomboëdrischem Titaneisen*, — den Magneteisenstein aber überhaupt als *titansäurefrei* erklären zu müssen. Der Iserin mit 39,70 bis 57,19 pC. Titansäure erinnere in seinen octaëdrischen Formen mehr an eine rhomboëdrische Combination (R.0R im Gleichgewicht).

Auf Grund des chemischen Verhaltens der vesuvischen Eisenerzkrystalle, von denen die octaëdrischen viel Eisenoxyd und auch Magnesia, die rhomboëdrischen viel Oxydul und ebenfalls Magnesia enthielten, neigt sich Rammelsberg der v. Kobell'schen und Scacchi'schen Vermuthung der Dimorphie des Eisenoxydes mit jenen Monoxyden zu, und meint, dafs eine Isodimorphie der Monoxyde mit den Sesquioxyden überhaupt in Anspruch genommen werden müsse, wie diese auch aus seinen Untersuchungen der Augite und Hornblenden folge.

Bezüglich aller dieser Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der rhomboëdrischen und octaëdrischen Eisenoxyde war es mir von Interesse, gelegentlich einer chemisch- mineralogischen Untersuchung *) des grobkörnigen Nephelindolerits von Meiches im Vogelsberge einen, in deut-

*) Diese wird später im N. Jahrb. f. Mineralogie u. s. w. veröffentlicht werden.

lichen und mefsbaren Octaëdern krystallisirten Magneteisenstein in gröfserer Menge zu finden, welcher nahezu 25 pC. Titansäure enthielt. Ich hoffte über die Rolle, welche diese Säure in ihm spielt, auf Grund einer genauen Analyse und des chemisch und morphologisch so einfachen Typus der Spinelle, Aufschlufs zu erhalten.

Der Nephelindolerit von Meiches, welcher wesentlich aus Augit, Nephelin, Leucit, Sanidin und Magneteisenstein besteht und aufserdem geringe Mengen von Apatit, Sphen und Sodalith führt, kommt in seiner Gesammtzusammensetzung der der neueren vesuvischen Laven sehr nahe. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird er fast zur Hälfte zersetzt. Ganze Handstücke zerfallen dabei nach mehreren Tagen zu einem Grus, der aus Augit, Magneteisen und Sanidin besteht, während Nephelin leicht, der Leucit schwieriger zersetzt wird. Die bei der Zersetzung des Gesteins abgeschiedene Kieselsäure läfst sich leicht abschwemmen und aus dem gewaschenen Rückstand der besonders mit Augit verwachsene Magneteisenstein herauslesen. Dieser ist, nachdem er zerstofsen und zerrieben worden, leicht mit dem Magnet ausziehbar. Aus mehreren Pfunden des wie oben behandelten Gesteins kann man eine grofse Quantität Magneteisenstein erhalten, welcher nach etwa zehnmal wiederholter Ausziehung mit einem starken Magnet und mehrmaligem Zerreiben unter Wasser so rein erhalten werden konnte, dafs das feine Pulver nur noch 2,5 pC. von unzersetzbaren Silicaten enthielt.

Unter den Gestalten, in denen der Magneteisenstein im Nephelindolerit auftrat, habe ich nur octaëdrische erkennen können, die einzeln mit Augit oder zu Gruppen unter sich verwachsen waren und nicht selten eine Axenlänge von 2 bis 3 Millimetern erreichten. Die Octaëderflächen waren rings um den Krystall von gleichmäfsiger Beschaffenheit und

so glänzend, dafs sie bei einer intensiven Lichtquelle eine hinreichend annähernde Messung mit dem Reflexionsgoniometer gestatteten. Eine solche Messung ergab für die Octaëderkante : 109°20', also nur um 8 Minuten von der des regulären Octaëders abweichend, während eine rhomboëdrische Combination von R und 0R Kantenwinkel von ungefähr 94° und 122°30' besitzt. Eine Verwechselung jener Form mit dieser ist demnach nicht anzunehmen.

Der gereinigte und sehr fein gepulverte Magneteisenstein löste sich bei mäfsiger Erwärmung leicht in Chlorwasserstoff, mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes von unzersetzbaren Silicaten. Dieser Rückstand wurde abfiltrirt und mehrmals zu nahe 2,5 pC. bestimmt. Die klare Lösung des Magneteisens wurde mit eisenfreiem Zink reducirt, aus ihr alsdann der gesammte Eisengehalt durch Titriren mit Chamäleon gefunden. Aus einer anderen, ebenso behandelten Lösung der Substanz wurde nach starker Verdünnung *) und nach Zusatz von zweifach-schwefligsaurem Natron die Titansäure mittelst Kochens ausgefällt. Nach dem Glühen war die so erhaltene Säure rein weifs. Zur Bestimmung des Eisenoxy-

*) Nur unter dieser Bedingung erhielt ich einen filtrirbaren Niederschlag von Titansäure, während der aus concentrirteren Lösungen erhaltene theilweise durchs Filter ging. Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir noch eine Notiz über eine Modification der Titansäure, die ich bei dem Versuch erhielt, die Titansäure vom Eisenoxyd durch Zusatz von Weinsäure, Ammoniak und Schwefelammonium zu trennen. Die Lösung des Magneteisensteins war sehr concentrirt und sauer. Auf Zusatz von Weinsäure und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak fiel ein rein weifser pulveriger Niederschlag, der sich beim Erwärmen vermehrte. Er liefs sich gut filtriren, schwoll aber beim Auswaschen mit Wasser so auf, dafs er alles Waschwasser zurückhielt. In viel reines Wasser gebracht bildete er eine eiweifsartige, farblose und durchsichtige Gallerte, welche beim Kochen Titansäure unlöslich und voluminös fallen liefs.

dulgehaltes wurde eine Quantität Substanz in einem Kolben aufgelöst, nach Ausfüllung desselben mit Kohlensäure mit einem Gasentwickelungsapparate, der nach dem Princip der Döbereiner'schen Zündmaschine construirt war, in Verbindung gesetzt, und dann der Oxydulgehalt durch Titriren gefunden. Der Manganoxydulgehalt wurde aus einer besonderen Menge Substanz mittelst unterchlorigsauren Natrons ausgefällt, nachdem alles Eisen in der Form von Oxyd durch Kochen mit essigsaurem Natron entfernt worden war.

Das spec. Gewicht des Magneteisensteins im gepulverten Zustande war, nach Abrechnung des augitischen Rückstandes und Einführung eines gleich grofsen Volumens Wasser in die Rechnung, = 5,210.

Die Analysen ergaben :

	1.	2.	3.	Mittel	Sauerstoff
FeO	51,600	50,982	—	51,291	11,387
MnO	—	1,747	—	1,747	0,393
TiO_2	24,513	25,380	—	24,946	9,730
Fe_2O_3	21,431	22,109	21,717	21,752	6,526
				99,736.	

Behandelt man dieses Resultat vom Rose'schen Gesichtspunkte aus und betrachtet das Titan als im Zustande von Sesquioxyd vorhanden und als isomorph mit Eisenoxyd, so mufs $^1/_4$ des Sauerstoffs der Titansäure zu dem des Eisenoxyduls gerechnet werden, um eine Quantität des Oxydes zu bilden, welche die $^3/_2$ fache Menge jenes Sauerstoffs enthält. So würde sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 folgendermafsen gestalten :

	Sauerstoff von		
FeO	10,171	= 10,564	= 1
MnO	0,393		
Ti_2O_3	7,304	= 17,478	= 1,65.
Fe_2O_3	10,174		

Betrachtet man dagegen mit **Mosander** das $FeOTiO_2$ als isomorph mit Fe_2O_3, so erhält man ein Sauerstoffverhältniſs von $(FeO + MnO) : (Fe_2O_3 + FeOTiO_2) = RO : R_2O_3$ wie folgt:

Sauerstoff von					
FeO	6,522	=	6,915	=	1
MnO	0,393				
$FeOTiO_2$	14,595	=	21,121	=	3,05.
Fe_2O_3	6,526				

Dieses ist fast genau so, wie es die Spinellformel verlangt. Von anderer Seite her muſs ich deſshalb, mit **Rammelsberg**, der **Mosander**'schen Ansicht über die rationelle Constitution der Titaneisensteine den Vorzug geben.

Ueber einige neue Bestandtheile der Schweinegalle;

von *Adolph Strecker.*

Die thierischen Secrete sind meistens durch wenige Bestandtheile, welche entweder die Hauptmasse des Secrets bilden oder ihm besonders eigenthümliche Eigenschaften ertheilen, characterisirt. Fast immer enthalten sie aber auch in geringer Menge noch eine weitere Anzahl von Stoffen, oft nur in äuſserst geringer Menge, deren Bedeutung für den Lebensproceſs gegenwärtig noch so gut wie unbekannt ist. Daſs diese in kleiner Menge in den thierischen Secreten vorkommenden Körper indessen nothwendige Glieder des Stoffwechsels sind, möchte sich schon daraus ergeben, daſs sie constant in den Secreten vorkommen. Eine genauere

Untersuchung derselben erscheint daher nicht ohne Interesse.

Die Hauptbestandtheile der Galle sind jetzt mit einiger Genauigkeit bekannt; es kommen aber aufser den Alkalisalzen der „Gallensäuren“, Fetten, Cholesterin, Farbstoffen, Schleim und Salzen noch einige Stoffe darin in kleiner Menge vor, von welchen ich einige in folgender Weise dargestellt habe.

Ich habe mich zunächst mit der Schweinegalle beschäftigt. Sie wurde mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag, der hauptsächlich aus Hyocholinsäure, Schleim, Fetten und Cholesterin besteht, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat im Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist ausgezogen, wobei eine wenig gefärbte Salzmasse zurückblieb, die hauptsächlich aus Chlornatrium bestand.

Der weingeistige Auszug gab beim Verdunsten im Wasserbad einen braungefärbten Rückstand, der beim Wiederauflösen in Wasser eine braune harzartige Masse zurückliefs. Zur vollständigen Abscheidung der Alkalien, von Kalk und Magnesia wurde die Lösung abermals unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es hinterblieb hierbei aufser schwefelsaurem Kalk und Alkalien auch schwefelsaure Magnesia. Die alkoholische Lösung gab auf Zusatz von Aether einen schmierigen braunen Niederschlag, der wiederholt mit Aether behandelt wurde. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung mit Zinkoxyd gekocht, welches hierbei zum Theil in Lösung überging. Beim Einengen und Erkalten schied sich ein Zinksalz in sternförmig gruppirten Nadeln aus, das seinen Eigenschaften noch als *fleischmilchsaures Zinkoxyd* erkannt wurde. Es wurde aus Weingeist umkrystallisirt, worin es leicht löslich war.

0,2248 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0277 Grm. Wasser oder 12,3 pC.

0,1900 Grm. bei 110° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,0635 Grm. Zinkoxyd oder 33,4 pC.

Das fleischmilchsaure Zinkoxyd hat bekanntlich die Formel $Є_3H_5ZnΘ_3 + H_2Θ$, welcher ein Gehalt von 12,9 pC. Krystallwasser und 33,4 pC. Zinkoxyd in dem trockenen Salz entspricht.

Die durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte schmierige Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen und hinterliefs hierbei hauptsächlich schwefelsaure Bittererde; die Lösung wurde mit Wasser vermischt, der Weingeist durch Kochen entfernt und hierauf Bleioxydhydrat der kochenden Flüssigkeit zugesetzt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr zu bemerken war. In die filtrirte Lösung wurde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, von dem ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt und die Lösung wieder zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit Alkohol blieb wieder eine zähe klebrige Masse zurück. Sie enthielt noch Schwefelsäure und gab mit kohlensaurem Baryt gekocht, unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt, eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle abschieden.

Die alkoholische Lösung wurde mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, wobei gelbe Flocken in reichlicher Menge niederfielen. Sie lösten sich leicht in Wasser und wurden durch Zusatz von Alkohol wieder ausgefällt. Die wässerige Lösung hinterläfst beim Verdunsten orangegelbe dünne Blättchen, die, abgesehen von der Farbe, Gypskrystallen gleichen.

Die Krystalle sind das Platindoppelsalz einer organischen Base, welche ich als *Cholin* bezeichne.

Beim Erhitzen auf 100° zerfielen sie in ein Pulver, ohne bemerklich an Gewicht zu verlieren.

I. 0,3330 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,2360 Grm. Kohlensäure und 0,1350 Grm. Wasser.

II. 0,4180 Grm. hinterließen beim Glühen an der Luft 0,1320 Grm. Platin.

III. 0,2280 Grm. sättigten nach dem Verbrennen mit Natronkalk 7,5 CC. 1/10 Normalschwefelsäure.

IV. 0,2513 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,1815 Grm. Kohlensäure und 0,1020 Grm. Wasser.

V. 0,2028 Grm. hinterliefsen 0,0648 Grm. Platin.

VI. 0,3317 Grm. hinterliefsen 0,1061 Grm. Platin.

Die Analysen führen zu der Formel

$$C_5H_{13}NO,\ HCl + PtCl_2,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	At.	Berechnet		Gefunden					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	5	60	19,4	19,4	—	—	19,6	—	—
Wasserstoff	14	14	4,5	4,5	—	—	4,5	—	—
Stickstoff	1	14	4,5	—	—	4,6	—	—	—
Sauerstoff	1	16	—	—	—	—	—	—	—
Platin	1	99	31,9	—	31,6	—	—	31,9	31,9
Chlor	3	106,5	—	—	—	—	—	—	—
		309,5.							

Die Darstellung des Cholins *) aus dem Platindoppelsalz versuchte ich in folgender Weise zu bewerkstelligen.

Aus der wässerigen Lösung des Platindoppelsalzes wurde durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme das Platin vollständig abgeschieden; die filtrirte Lösung, welche salzsaures Cholin enthielt, hinterliefs beim

*) Schon im Jahr 1849 habe ich (diese Annalen LXX, 196) das Cholin aus der Schweinegalle dargestellt. Die geringe Menge, in der ich es damals erhielt, gestattete mir nicht es genauer zu untersuchen und ganz rein darzustellen, da ich es damals mit einer schwefelhaltigen Substanz gemengt erhielt. Das Cholin selbst ist *schwefelfrei*.

Verdunsten einen syrupartigen Rückstand, der selbst nach langem Stehen *nicht*, oder wenigstens nicht deutlich krystallisirte.

Das salzsaure Salz wurde durch Kochen mit schwefelsaurem Silberoxyd in schwefelsaures Salz verwandelt (in anderen Fällen durch Erhitzen mit Schwefelsäure), das beim Verdunsten ebenfalls unkrystallinisch hinterblieb. In absolutem Alkohol ist es schwer löslich, leicht in verdünntem Weingeist. Aus dem schwefelsauren Salz wurde endlich durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt die Schwefelsäure abgeschieden. Das Filtrat zeigte beim Verdunsten eben so wenig Neigung zu krystallisiren, wie die anderen Salze. Es enthielt *kohlensaures Cholin*, von stark alkalischer Reaction, in Wasser sehr leicht löslich, selbst zerfliefslich, durch Alkohol nicht fällbar.

Durch Sättigen mit Salpetersäure, sowie mit Oxalsäure habe ich aus dem kohlensauren Cholin weitere Salze dargestellt, welche jedoch ebenfalls nicht krystallinisch erhalten wurden. Die geringe Menge des mir zu Gebot stehenden Materials, sowie die Schwierigkeit, diese unkrystallinischen Verbindungen im reinen Zustand zu erhalten, hinderten mich ihre Zusammensetzung festzustellen.

Der Analyse des Platindoppelsalzes zufolge mufs das Cholin im freien Zustand, wenn es als Ammoniakbase angenommen wird, durch die chemische Formel $Ɵ_5H_{13}NƟ$ ausgedrückt werden. Obgleich die Beziehungen der Base zu anderen organischen Körpern noch nicht erforscht sind, will ich doch darauf aufmerksam machen, dafs es seiner Zusammensetzung nach zu den von Wurtz entdeckten höchst merkwürdigen Basen gehören könnte, welche durch die allgemeine Formel $Ɵ_nH_{2n+3}NƟ$ ausgedrückt sind. Da die Radicale derselben noch nicht bekannt sind, so bleibt es selbst unter der obigen Voraussetzung noch unbestimmt, ob man

sie als *Amylenoxyd-Ammoniak* $C_5H_{10}O$. NH_3, oder als *Aethylenoxyd-Trimethylamin* C_2H_4O . C_3H_9N, oder in noch anderer Weise aufzufassen habe.

Das Cholin ist keineswegs nur in der Schweinegalle enthalten, sondern es findet sich ebensowohl auch in der Ochsengalle, und wahrscheinlich auch in den Gallen anderer Thiere.

Aus der Ochsengalle wurde es in folgender Weise erhalten :

Frische Ochsengalle wurde mit Barytwasser versetzt und gekocht, wodurch bei weitem der gröfste Theil des Farbstoffs, Schleim, Fette und Cholesterin abgeschieden wurden. Der filtrirten Lösung wurde hierauf viel Barythydrat zugefügt und etwa 12 Stunden anhaltend gekocht. Durch Zusatz von Schwefelsäure fällte man den Baryt nebst der Cholalsäure aus, die beide durch kochenden Alkohol wieder von einander getrennt wurden. Die barytfreie wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, und so viel überschüssige Schwefelsäure zugesetzt, dafs die Salzsäure möglichst vollständig entwich. Beim Behandeln mit Weingeist hinterblieben die schwefelsauren Metalloxyde gröfstentheils, nebst dem Taurin und einem Theil des schwefelsauren Glycocolls, die nach bekannten Methoden jedes für sich rein dargestellt wurden. Die weingeistige Lösung wurde zur Entfernung des Ammoniaks eingedampft und mit Bleioxydhydrat gekocht. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und nach abermaligem Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt, wobei das Cholin-Platinchlorid in reichlicher Menge niederfiel. Durch Auflösen in kaltem Wasser und Verdunsten wurde es in sehr schön ausgebildeten tafelförmigen Krystallen erhalten, deren Identität mit dem aus der

Schweinegalle erhaltenen Platindoppelsalz durch folgende Bestimmungen festgestellt wurde *).

0,254 Grm. bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,080 Grm. Platin, oder 31,5 pC. Platin.

0,3705 Grm. gaben nach dem Verbrennen mit Natronkalk 0,108 Grm. Platin, entsprechend 4,2 pC. Stickstoff.

In dem in Alkohol löslichen und durch Aether nicht fällbaren Theil der Schweinegalle fand ich neben Cholesterin und gewöhnlichen Fetten noch ein phosphorhaltiges Fett, welches auch schon von Gobley **) in der Ochsengalle nachgewiesen ist. Nachdem die gemengten Fette mit Barytwasser gekocht worden waren, wurden die entstandenen unlöslichen Barytsalze abfiltrirt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat mit Alkohol vermischt. Es schied sich hierbei ein Barytsalz ab, welches nach dem Glühen phosphorsauren Baryt hinterliefs und in seinen Eigenschaften mit dem glycerinphosphorsauren Baryt übereinkam. Es wurde durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Sättigen mit kohlensaurem Kalk in Kalksalz verwandelt. Die kalt gesättigte Lösung des Kalksalzes schied beim Erhitzen, genau wie es beim glycerinphosphorsauren Kalk der Fall ist, feine glänzende Krystallschuppen ab.

Dafs die Glycerinphosphorsäure nicht schon in dem Aetherextract als solche enthalten war, sondern erst beim Kochen mit Barytwasser entstand, mufs nach den bekannten Eigenschaften der Säure angenommen werden. Gleichzeitig hatten sich Barytsalze von fetten Säuren gebildet und das in dem Aetherextract enthaltene phosphorhaltige Fett kann nur ein dem *Lecithin* entsprechender Körper gewesen sein,

---

*) Herr Dr. Hermann hat die letzteren Versuche ausgeführt.

**) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1856, S. 711.

oder mit anderen Worten Glycerinphosphorsäure, worin ein Theil des Wasserstoffs durch die Radicale fetter Säuren vertreten ist.

Ueber die Zersetzung des Caffeïns durch Barythydrat;

von *Demselben.*

Die Veränderungen, welche das Caffeïn durch die Einwirkung von Alkalien erleidet, sind bis jetzt nicht genauer untersucht worden. Zwar hat Mulder *) angegeben, dafs beim Erwärmen von Caffeïn mit Barytwasser, dieses zunächst in Cyansäure, ameisensaures Ammoniak und Alkohol zerfalle:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 5\,H_2O = C_3H_3N_3O_3 + CH_2O_2 . NH_3 + 2\,C_2H_6O$$

und dafs ferner die Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak weiter sich spalte, aber er scheint weder die Gegenwart von Alkohol, noch die von Ameisensäure oder Cyansäure durch bestimmte Versuche nachgewiesen zu haben.

Wurtz **) hat später nachgewiesen, dafs bei dem Kochen von Caffeïn mit concentrirter Kalilauge Methylamin auftrete; doch beschäftigte er sich nicht mit den anderen bei dieser Zersetzung auftretenden Producten.

Meine Versuche haben folgendes Resultat ergeben:

Versetzt man eine warme concentrirte wässerige Lösung von Caffeïn mit dem doppelten Volum einer kochend gesät-

---

*) Diese Annalen XXVIII, 321.

**) Compt. rend. XXX, 9.

tigten Lösung von Barythydrat und kocht die Mischung in einer mit Kühlröhre und Vorlage versehenen Retorte, so scheidet sich bald eine reichliche Menge von kohlensaurem Baryt ab. Das bei längerem Kochen überdestillirte Wasser enthält viel Ammoniak und Methylamin, sonst aber keinen flüchtigen Körper. Neutralisirt man es mit Salzsäure oder Schwefelsäure und rectificirt, so geht reines Wasser über. Der Rückstand enthält (im Falle Salzsäure zur Neutralisation angewendet wurde) ein Gemenge von Salmiak und salzsaurem Methylamin, die durch Alkohol von einander getrennt wurden.

Die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt, von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt und im Wasserbad eingeengt. Es schieden sich beim Erkalten farblose Krystalle aus, deren Menge auf Zusatz von Weingeist sich noch beträchtlich vermehrte.

Die Krystalle stellen das schwefelsaure Salz einer Base dar, welche ich als *Caffeïdin* bezeichne.

Das schwefelsaure Caffeïdin bildet farblose lange Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, nicht in Weingeist, von saurer Reaction. Mit Ammoniak oder Kalilauge giebt es keinen Niederschlag. Setzt man aber ein Stückchen festes Aetzkali zu der wässerigen Lösung des Salzes, so scheidet sich das Caffeïdin in ölartigen Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Das Caffeïdin ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und krystallisirt nicht beim Verdunsten dieser Lösungen. In Aether löst es sich nur wenig. Es ist nicht unzersetzt destillirbar.

Die Lösung des schwefelsauren Caffeïdins giebt auf Zusatz von Platinchlorid keinen Niederschlag.

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen.

Es verlor bei 100° nicht an Gewicht.

I. 0,3245 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,3705 Grm. Kohlensäure und 0,1545 Grm. Wasser.

II. 0,2149 Grm. Substanz gaben ebenso 0,2480 Grm. Kohlensäure und 0,1050 Grm. Wasser.

III. 0,2824 Grm. sättigten nach dem Verbrennen mit Natronkalk 34,3 CC. $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

IV. 0,2103 Grm. gaben 0,1827 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel : $\mathrm{C_7H_{14}N_4O_2 \cdot SO_3}$:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_7	84	31,58	31,1	31,5	—	—
H_{14}	14	5,26	5,3	5,4	—	—
N_4	56	21,05	—	—	20,7	—
O_2	32	12,03	—	—	—	—
SO_3	80	30,08	—	—	—	29,8
	266.					

Für die freie Base leitet sich hiernach die Formel $\mathrm{C_7H_{12}N_4O}$ ab, welche die Entstehung derselben aus dem Caffeïn leicht erklärt :

$$\underbrace{\mathrm{C_8H_{10}N_4O_2}}_{\text{Caffeïn}} + \mathrm{H_2O} = \underbrace{\mathrm{C_7H_{12}N_4O}}_{\text{Caffeïdin.}} + \mathrm{CO_2}$$

Diese Gleichung giebt inzwischen keine Rechenschaft von dem bei Einwirkung des Barythydrats auf Caffeïn frei werdenden Ammoniak und Methylamin. Diese beiden flüchtigen Basen verdanken ihre Entstehung entweder einem weiteren Zerfallen des anfänglich entstandenen Caffeïdins, oder einer anderen, bei ersterer stattfindenden Zersetzung des Caffeïns. In der That sind in der Mutterlauge, nach dem Auskrystallisiren des schwefelsauren Caffeïdins, noch weitere Körper enthalten, die ich bis jetzt noch nicht näher untersucht habe. Fällt man die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt aus, so erhält man auf Zusatz von Chlorcadmium wasserhelle

körnige Krystalle einer Cadmiumverbindung, die frei von Chlor sind. Die geringe Menge, die ich davon erhielt, hinderte mich vorläufig, sie genauer zu untersuchen.

In einer früheren Abhandlung *) habe ich für das Caffeïn die rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2N_2 \\ CO \\ C_3H_4O \\ 2\,CH_3 \end{matrix}\right\} N_2$$

gegeben. Bei dem Uebergang in Caffeïdin wird CO gegen H_2 ausgewechselt, so dafs das Caffeïdin dem entsprechend die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2N_2 \\ H_2 \\ C_3H_4O \\ 2\,CH_3 \end{matrix}\right\} N_2$$

erhielte. Dafs die schwach basischen Eigenschaften des Caffeïns durch den Austritt eines Säureradicals (CO) gesteigert wurden, stimmt mit anderen bekannten Erfahrungen überein.

Notiz über eine eigenthümliche Oxydation durch Alloxan;

von *Demselben.*

Vor einigen Jahren habe ich nachgewiesen **), dafs das Alloxan, wenn es mit einer Spur von Blausäure vermischt wird, bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien in Dialursäure, Parabansäure und Kohlensäure zerfällt, welche erstere

*) Diese Annalen CXVIII, 176.

**) Daselbst CXIII, 47.

wieder weitere Veränderungen erleiden können. Ist Ammoniak vorhanden, so vereinigt sich die Parabansäure damit zu Oxaluramid (Oxalan), während bei Anwesenheit von Alkalien oxalsaure Salze entstehen. Die Gleichung :

$$\underbrace{2\,C_4H_2N_2O_4}_{\text{Alloxan}} + H_2O = \underbrace{C_3H_2N_2O_3}_{\text{Parabansäure}} + \underbrace{C_4H_4N_2O_4}_{\text{Dialursäure}} + CO_2$$

zeigt deutlich, dafs, während ein Theil des Alloxans durch Aufnahme von Wasserstoff in Dialursäure übergeht, ein anderer Theil desselben durch Aufnahme von Sauerstoff in Parabansäure und Kohlensäure verwandelt wird.

Versetzt man eine Alloxanlösung mit einer Lösung von Alanin, so färbt sie sich purpurroth; bei gelindem Erwärmen entwickeln sich Kohlensäure und Aldehyd und beim Erkalten scheidet sich Murexid aus, dessen Menge auf Zusatz von wenig Ammoniak sich noch vermehrt. Aufser durch den Geruch habe ich das Aldehyd im Destillat durch die characteristischen Reactionen mit Silberlösung sowie mit Kalilauge nachgewiesen. In ähnlicher Weise verhält sich Leucin; eine warme wässerige Lösung desselben bewirkt in einer Alloxanlösung sogleich eine purpurrothe Färbung durch Bildung von Murexid, welches sich ebenfalls krystallinisch abscheidet; gleichzeitig findet ein Aufbrausen durch Entwickelung von Kohlensäure statt. Destillirt man, so geht mit den Wasserdämpfen eine leichte ölartige Flüssigkeit über, welche den Geruch und die Reactionen des Valeraldehyds zeigt.

Es scheint mir höchst merkwürdig, dafs diese so beständigen Körper, wie Alanin und Leucin, durch das Alloxan so leicht oxydirt werden. Indem das Alloxan durch Aufnahme von Wasserstoff in Alloxantin übergeht (welches mit dem Ammoniak Murexid bildet), erfolgt die Oxydation des Alanins und Leucins zu Aldehyd, Kohlensäure und Ammoniak, während bei Abwesenheit von Alanin oder Leucin eine Oxydation

eines anderen Theils des Alloxans zu Parabansäure und Kohlensäure stattfindet.

$$\underbrace{C_6H_{13}NO_2}_{\text{Leucin}} + O = \underbrace{C_5H_{10}O}_{\text{Valeraldehyd.}} + CO_2 + NH_3$$

Bekanntlich werden Alanin und Leucin durch Behandlung der Ammoniakverbindungen des Aldehyds und Valeraldehyds mit Blausäure und Salzsäure erhalten.

Das Glycocoll, welches dem Alanin und Leucin so sehr ähnlich ist, zeigt auch gegen Alloxan ein ähnliches Verhalten. Eine Lösung von Glycocoll färbt Alloxanlösung sogleich purpurroth; beim Erwärmen entweicht Kohlensäure, ich habe aber vergeblich nach einem flüchtigen aldehydartigen Körper gesucht. Alle Versuche, den Aldehyd der Ameisensäure zu erhalten, dessen Entstehung aus Glycocoll zu erwarten gewesen wäre, waren vergeblich. Vermuthlich hatte sich statt dessen durch weitere Aufnahme von Sauerstoff sogleich Ameisensäure gebildet, wenn nicht diese etwa weiter in Kohlensäure und Wasser überging.

Ueber einige Zinnäthylverbindungen;

von *Demselben.*

Vor einigen Jahren versuchte ich *) eine Deutung der von **Löwig** **) in seiner ausgezeichneten Untersuchung über

---

*) Diese Annalen CV, 310.

**) Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1852; diese Annalen LXXXIV, 308.

die Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodäthyl erhaltenen Resultate, wodurch dieselben einen einfacheren Ausdruck erhielten, als Löwig ihnen gegeben hatte, der sich gleichwohl den analytischen Resultaten Löwig's genau anschlofs. Statt der drei Radicale Stannäthyl SnAe *), Methylenstannäthyl Sn_2Ae_2 und Elaylstannäthyl Sn_4Ae_4, nahm ich nur ein *einziges* an, indem ich in den Verbindungen, worin Löwig die beiden letzteren Radicale voraussetzte, eine gewisse Menge von Sauerstoff annahm, welcher durch die chemische Analyse bekanntlich nicht direct bestimmbar ist.

In der That möchte es den vorliegenden analytischen Resultaten nach schwierig sein, zwischen den beiden Formeln des Methylenstannäthyljodids $Sn_2C_8H_{10}J$ (Löwig) und $Sn_2C_8H_{10}JO$ (Strecker) zu entscheiden, und im Falle man der Analyse die Entscheidung überlassen wollte, würde sie meiner Ansicht nach zu Gunsten der letzteren Formel ausfallen :

	Berechnet			Berechnet		Gefunden	
Sn_2	118	39,0	Sn_2	118	37,9	—	—
C_8	48	15,8	C_8	48	15,4	15,31	14,84
H_{10}	10	3,3	H_{10}	10	3,2	3,32	3,12
J	127	41,9	J	127	40,8	41,25	—
	303	100,0	O	8	2,6	—	—
				311	100,0.		

Löwig giebt aber weiter an, dafs das Methylenstannäthyloxyd, dem er die Formel $Sn_2C_8H_{10}O$ beilegt, ganz dem Stannäthyloxyd ($Sn_2C_8H_{10}O_2$) gleiche.

Für das *Aethylenstannäthyljodid*, dessen Formel nach Löwig $Sn_4C_{16}H_{20}J$ ist, habe ich die Formel $Sn_4C_{16}H_{20}JO_3$ gegeben, welche beide mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen übereinstimmen :

*) Der leichteren Vergleichung wegen gebrauche ich hier dieselben Aequivalente wie Löwig in seinen früheren Abhandlungen.

	Berechnet			Berechnet		Gefunden		
Sn_4	236	49,3	Sn_4	236	46,9	49,2		—
C_{16}	96	20,0	C_{16}	96	19,1	19,1	bis	19,7
H_{20}	20	4,2	H_{20}	20	4,0	4,2		4,5
J	127	26,5	J	127	25,2	25,1		26,5
	479	100,0	O_8	24	4,8	—		—
				503	100,0.			

Das durch Ammoniak gefällte Oxyd ist wie das Stannäthyloxyd ein weifses amorphes Pulver. Löwig giebt an, dafs es durch Kali gefällt, im Ueberschufs wieder gelöst werde. Diese Eigenschaft kommt aber auch dem Stannäthyloxyd zu; versetzt man eine alkoholische Lösung von Stannäthyljodid mit Kalilauge, so löst überschüssiges Kali den zuerst entstandenen Niederschlag wieder auf.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Stannäthyl krystallinische Oxyjodide und Oxychloride bilde, deren Eigenschaften mit den von Löwig beschriebenen Methylen- und Aethylenstannäthylverbindungen übereinstimmen, habe ich denselben Weg eingeschlagen *), auf dem ich nachgewiesen habe, dafs das von Merck dargestellte Antimontriäthyljodür ein Oxyjodür ist, das nicht die Formel $SbC_{12}H_{15}J$, sondern $SbC_{12}H_{15}JO$ besitzt.

Eine alkoholische Lösung von Jodstannäthyl wurde in vier gleiche Theile getheilt, $^3/_4$ derselben mit Ammoniak übersättigt, der filtrirte und ausgewaschene Niederschlag zu dem letzten Viertel der Auflösung gesetzt und digerirt, wobei er sich auflöste. Die Lösung schied beim Verdampfen spiefsförmige farblose Krystalle ab, deren Jodgehalt bestimmt wurde.

0,195 Grm. derselben gaben 0,087 Grm. Jodsilber, entsprechend 24,1 pC. Jod.

Die Formel $Sn_4C_{16}H_{20}JO_3$ verlangt 25,2 pC. Jod.

---

*) Die Versuche wurden theils von Dr. Hvoslef, theils von Hrn. A. P. Stephens angestellt.

Viel einfacher gelingt die Darstellung dieses Oxyjodids auf folgende Weise. Eine nicht zu concentrirte warme Auflösung von Zinnäthyljodid wird tropfenweise mit wässerigem Ammoniak versetzt, wobei sie völlig klar bleibt, bis eine gewisse Menge von Ammoniak hinzugekommen ist. Sobald eine geringe Trübung sich zeigt, die beim Umschütteln nicht wieder verschwindet, hört man mit dem Zusatz von Ammoniak auf, setzt einige Tropfen Zinnäthyljodidlösung zu und läfst erkalten, wobei ein reichlicher krystallinischer Absatz entsteht. Der Niederschlag wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt und dadurch in deutlichen prismatischen Krystallen erhalten.

In Wasser lösen sie sich nur wenig auf, leichter in Alkohol oder Aether.

Die Analyse zeigte, dafs die Verbindung mit der im Vorhergehenden angeführten von der Formel $Sn_4(C_4H_5)_4JO_3$ identisch war:

0,3178 Grm. der mehrmals umkrystallisirten Substanz gaben 0,1475 Grm. Jodsilber, entsprechend 25,1 pC. Jod.

Auch eine mit dem Methylenstannäthylchlorür übereinkommende Verbindung liefs sich in folgender Weise darstellen. Eine Auflösung von Zinnäthylchlorid wurde in zwei gleiche Theile getheilt, die Hälfte davon durch überschüssiges Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag zu der zweiten Hälfte gesetzt, worin er sich beim Erwärmen leicht löste. Beim Verdampfen schieden sich Krystalle aus, deren Chlorgehalt bestimmt wurde.

0,200 Grm. gaben 0,130 Grm. Chlorsilber, entsprechend 16,1 pC. Chlor.

Der Formel Sn_2Ae_2ClO entspricht ein Gehalt von 16,2 pC. Chlor.

Dieselbe Verbindung läfst sich einfacher durch vorsichtiges Zufügen von Ammoniak zu einer ziemlich concentrirten

und heifsen alkoholischen Lösung von Zinnäthylchlorid darstellen, und scheidet sich beim Erkalten in weifsen Blättchen ab. Beim Auflösen in Salzsäure krystallisirt Zinnäthylchlorid aus.

0,4502 Grm. derselben gaben 0,2945 Grm. Chlorsilber, entsprechend 16,2 pC. Chlor,

Nachdem es hierdurch nachgewiesen war, dafs das Zinnäthylchlorid und -Jodid sich mit verschiedenen äquivalenten Mengen von Zinnäthyloxyd zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen kann, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften mit den von Löwig als Methylen- und Aethylenstannäthylverbindungen bezeichneten Stoffen wesentlich übereinstimmen, war es noch zu untersuchen, ob man daraus auch basische Sauerstoffsalze erhalten könne, welche den von Löwig dargestellten Salzen des Methylen- oder Aethylenstannäthyloxyds entsprechen.

Zinnäthyloxychlorid Sn_2Ae_2ClO wurde in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis das Chlor ganz ausgefällt war. Die filtrirte, nur wenig Silber enthaltende Lösung gab beim Verdunsten Krystalle, welche mit Wasser sich abwaschen liefsen, da sie darin beinahe ganz unlöslich waren. Es blieb ein salpetersaures Salz zurück, das in Alkohol sich löste.

0,1113 Grm. desselben gaben 0,0647 Grm. Zinnoxyd oder 45,7 pC. Zinn.

Der Formel $Sn_2Ae_2O_2 . NO_6H$ entspricht ein Gehalt von 46,2 pC. Zinn.

Ob die *Aethstannäthylverbindungen* von Löwig, worin auf 4 Sn 5 Ae enthalten sind, wie ich früher vermuthet habe, wirklich nur Doppelverbindungen von Zinnäthyloxyd und Zinnsesquiäthylverbindungen sind ($Sn_2Ae_2 + Sn_2Ae_3 = Sn_4Ae_5$), habe ich noch nicht genauer untersucht. Es hat sich inzwischen gezeigt, dafs das Zinnäthyloxyd $Sn_2Ae_2O_2$ in schwe-

felsaurem Zinnsesquiäthyloxyd löslich ist; die Lösung scheidet beim Verdunsten farblose durchsichtige Krystalle ab, die in Wasser sehr schwer löslich sind, an der Luft undurchsichtig werden und mit Chlorwasserstoffsäure sich in ein dickflüssiges ölartiges Chlorid verwandeln. Das schwefelsaure Salz enthielt 11,2 bis 11,6 pC. Schwefelsäure und 49 pC. Zinn, was nahe mit der Formel $(SnAeO + Sn_2Ae_3O . SO_3) = Sn_3Ae_4O_2 . SO_3$ übereinstimmt. Löwig's Aethstannäthyloxyd enthielte nach der früher ausgesprochenen Vermuthung $Sn_2Ae_2O_2 + Sn_2Ae_3O = Sn_4Ae_5O_3$ in Verbindung mit 1 Aeq. Säure.

Die Entstehung der Oxyjodide und Oxychloride bei dem von Löwig angewandten Verfahren ist leicht erklärlich, ja sogar nothwendig. Die Producte der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium, welche grofsentheils aus den freien Radicalen bestehen, werden in eine mit Aether zum Theil gefüllte Flasche gebracht und darin, *unter losem Verschlufs* der Flasche, 1 bis 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln mit dem Aether in Berührung gelassen. Die so eminent oxydirbaren Radicale müssen hierbei Sauerstoff aufnehmen, und das gebildete Oxyd tritt dann in Verbindung mit der in der Lösung vorhandenen oder auf Zusatz von Jod entstehenden Jodverbindung.

Ich habe bei meinen Versuchen direct aus Jodäthyl und Zinnnatrium immer nur Zinnäthyl- und Zinnsesquiäthylverbindungen erhalten, wenn ich die ätherische Lösung der nach Löwig's Vorschrift erhaltenen Radicale und Jodüre mit salpetersaurem Silberoxyd behandelte und die entstandenen Oxyde mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirte. Auch Frankland und Cahours haben in ihren ausführlichen Untersuchungen durch die Behandlung von Zinnnatrium mit Jodäthyl stets nur diese beiden Zinnäthylverbindungen erhalten, und Cahours *) bemerkt ausdrücklich, dafs er,

*) Diese Annalen CXXII, 63.

„die Verbindungen von abnormer Zusammensetzung, welche Löwig in seiner Arbeit über die Stannäthyle beschrieben hat, niemals erhalten konnte, trotz aller möglichen Veränderungen in den Verhältnissen.

Kekulé *) hat kürzlich entwickelt, in welcher Weise die von Löwig gegebenen Formeln der Jodide sich aus den Formeln der einfacheren Verbindungen durch Vertretung von Aethyl durch Jod ableiten lassen, und dafs sie daher nicht der Theorie nach *unmöglich* seien. Diefs ist übrigens, so viel ich weifs, noch von keiner Seite bestritten worden; ich wenigstens hatte nur die Vermuthung ausgesprochen, dafs einige der von Löwig angenommenen verschiedenen Radicale identisch seien, dafs ferner einige andere Verbindungen nicht ein einziges, sondern zwei verschiedene Radicale enthalten möchten.

Kekulé bemerkt dabei : dafs diese von ihm hervorgehobenen Beziehungen nicht einfach Formelspielereien seien, gehe unter anderem daraus hervor, dafs Frankland **) bei der Einwirkung von Jod auf Stanndimethyldiäthyl das Methylenstannäthyljodid erhalten habe.

Man könnte hiernach vielleicht zu der irrthümlichen Annahme veranlafst werden, als habe Frankland die von Löwig als Methylenstannäthyljodid bezeichnete Verbindung, von welcher ich im Vorhergehenden thatsächlich nachgewiesen zu haben glaube, dafs sie nichts Anderes als Zinnäthyloxyjodid ist, dargestellt und untersucht.

Die von Frankland dargestellte Verbindung ist aber eine ölige, bei —13° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, von unerträglichem senfölartigem Geruch, während die Verbindung von Löwig farblose, harte, geruchlose Krystalle bildet.

---

*) Diese Annalen CXIX, 190.

**) Daselbst CXI, 54.

Uebrigens scheint mir, in Betracht der Schwierigkeit, eine nicht unzersetzt flüchtige, unkrystallisirbare Substanz ganz rein zu erhalten, die Formel der von Frankland Joddistannäthyl genannten Verbindung noch nicht mit Sicherheit festgestellt zu sein.

Ueber die Identität von Melampyrin und Dulcit;

von Dr. *Ludwig Gilmer* *).

Das von Hünefeld **) in dem Kraut von *Melampyrum nemorosum* entdeckte, später von Eichler ***) genauer untersuchte und auch in *Scrophularia nodosa*, sowie in *Rhinanthus crista galli* nachgewiesene *Melampyrin* besitzt den Analysen Eichler's zufolge die Formel $C_{12}H_{15}O_{13}$.

Die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Zusammensetzung für einen selbst bei 200° unveränderlichen Körper veranlafste mich, das Melampyrin einer wiederholten Untersuchung zu unterwerfen.

Das mir zu Gebote stehende Melampyrin †) bildete schöne weifse Krystallkrusten, und wurde von mir nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Es veränderte sich nicht bei 100° und verlor auch in höherer Temperatur nicht an Gewicht. Bei 182° (uncorrigirt)

---

*) Auszug aus seiner Inaugural-Dissertation; Tübingen 1862.

**) Journal f. pract. Chemie VII, 233.

***) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1856, 665; Chem. Centralblatt 1859, S. 522.

†) Es war bezogen von Ernst Merck in Darmstadt.

schmolz es und erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch. Eichler giebt den Schmelzpunkt des Melampyrins nur wenig abweichend (186⁰) davon an.

Beim Erhitzen in einem trockenen Luftstrom im Oelbad fing bei 275⁰ Wasser zu entweichen an, indem sich dabei die Masse gleichzeitig zu bräunen begann.

Mit Salpetersäure erhitzt lieferte das Melampyrin eine ansehnliche Menge von Schleimsäure. Die von der abgeschiedenen Schleimsäure abfiltrirte Lösung wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und filtrirt, worauf die Lösung einen Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirenden Körper enthielt. Der Niederschlag bestand gröfstentheils aus oxalsaurem Kalk, und ich habe vergeblich darin nach Weinsäure oder Traubensäure gesucht.

Bei der Verbrennung des bei 100⁰ getrockneten Melampyrins mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,4800 Grm. Substanz gaben 0,6945 Grm. Kohlensäure und 0,03400 Grm. Wasser.

II. 0,2133 Grm. Substanz gaben 0,3105 Grm. Kohlensäure und 0,1504 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	39,46	39,70
Wasserstoff	7,87	7,90.

Die Resultate lassen zunächst drei Formeln als möglich erscheinen, nämlich : $C_{10}H_{12}O_{10}$, $C_{12}H_{14}O_{12}$ und $C_{14}H_{16}O_{14}$, da diese sämmtlich nahe zu derselben procentischen Zusammensetzung führen :

C_{10}	39,47	C_{12}	39,56	C_{14}	39,62
H_{12}	7,89	H_{14}	7,69	H_{16}	7,55
O_{10}	52,64	O_{12}	52,75	O_{14}	52,83
	100,00		100,00		100,00.

Es bedurfte daher noch einer constant zusammengesetzten Melampyrinverbindung, um die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente festzustellen, und erschien hierbei die Barytverbindung am geeignetsten.

Zur Darstellung derselben kochte ich Melampyrin mit Barythydrat und Wasser, wobei ich ungefähr auf 12 Theile Melampyrin 10 Theile krystallisirtes Barythydrat nahm. Die beim Erkalten der filtrirten und luftdicht verschlossenen Lösung sich abscheidenden, wohl ausgebildeten Krystalle wurden mit Weingeist abgewaschen und sogleich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Zuletzt wurden sie bis 140° im Luftbade erwärmt, wodurch alles Krystallwasser sich entfernen liefs.

0,182 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,1497 Grm. Kohlensäure und 0,0677 Grm. Wasser.

0,1735 Grm. gaben beim Verbrennen im Platintiegel und nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,1320 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Analyse führt zu der Formel :

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	22,7	22,4
H_{12}	12	3,8	4,1
O_{10}	80	25,2	—
2 BaO	153	48,3	49,9
	317.		

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren beim Erwärmen auf 140° 20 pC. Wasser, entsprechend einem Wassergehalt von 9 Aeq. (berechnet 20,3 pC. Wasser), womit die Barytbestimmung derselben ebenfalls übereinstimmt.

Es gaben nämlich 0,2915 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz 0,1720 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 38,7 pC. Baryt.

0,2370 Grm. gaben ebenso 0,1390 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 38,5 pC. Baryt.

Der Formel $C_{12}H_{12}O_{10}$, 2 BaO + 9 aq. entsprechen 38,4 pC. Baryt.

Die Formel des Melampyrins ist hiernach $C_{12}H_{14}O_{12}$.

Nach diesen Versuchen ist eine Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, den Zersetzungsproducten und den Verbindungen des Melampyrins und des von Laurent *Dulcose*, von Jacquelain *Dulcine*, jetzt gewöhnlich *Dulcit* genannten Körpers, der einmal im Jahr 1848 in grofsen Knollen unbekannter Abkunft von Madagascar nach Paris eingeführt wurde, nicht zu verkennen. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften ist kein merklicher Unterschied beider Körper zu bemerken. Beide bilden farblose durchsichtige Krystalle, meist zu Krusten vereinigt, von schwach süfsem Geschmack, neutral, mit Hefe nicht gährungsfähig, ohne Rotationsvermögen.

Laurent hat die Krystallform des Dulcits bestimmt; er beschreibt sie als monoklinometrische Prismen, deren stumpfe Kanten gerade abgestumpft sind, nebst dem Octaëder und der basischen Endfläche (∞ P; ∞ P ∞; + P; − P; 0 P). Als Kantenwinkel fand Laurent ∞ P : ∞ P = 112°; + P : − P = 115°26′; ∞ P : + P = 134°42′.

Das Melampyrin erhielt ich beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung bei gelinder Wärme in ziemlich deutlichen, glänzenden Krystallen. Die beobachteten Flächen waren ∞ P; + P; −P; +P ∞; −P ∞ mit den Kantenwinkeln ∞P : ∞P = 112°, + P : −P = 115°45′ und ∞P : + P = 134°45′. Die Identität der Krystallform beider Körper ist hierdurch erwiesen.

Den Schmelzpunkt des Melampyrins bestimmte ich zu 182°; Laurent giebt den Schmelzpunkt des Dulcits zu 190°, Jacquelain denselben zu 182° an. Beide Stoffe *) gehen

*) Der von Kubel (Journal für pract. Chemie LXXXV, 372) aus *Evonymus europaeus* dargestellte krystallinische Stoff von der Zu-

aus dem geschmolzenen Zustand beim Erkalten wieder in den krystallinischen über.

Die Zusammensetzung des Dulcits fanden Laurent und Jacquelain der Formel $C_{12}H_{14}O_{12}$ entsprechend. Der Dulcit zerlegt sich beim Erhitzen auf 275° (Jacquelain), ohne sich dabei bedeutend zu färben.

Mit Salpetersäure erhitzt liefert er Schleimsäure (Laurent); gleichzeitig bildet sich eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Zuckerart und kleine Mengen von Traubensäure (Carlet)*). Bei dem Melampyrin machte ich dieselben Beobachtungen, doch gelang es mir nicht, Traubensäure nachzuweisen, wahrscheinlich wegen der geringen Menge des hierzu verwendeten Melampyrins.

Der Dulcit bildet mit den Metalloxyden meist lösliche krystallisirbare Verbindungen. Die leicht krystallisirbare Barytverbindung entspricht nach Laurent der Formel $C_{12}H_{12}O_{10} . 2BaO$ (bei 170° getrocknet) und enthält lufttrocken noch 14 Aeq. Krystallwasser. Ich habe die Barytverbindung des Melampyrins nur nach dem Trocknen über Schwefelsäure untersucht, wobei ich 9 Aeq. Wasser fand. Mit Bleizuckerlösung und Ammoniak giebt der Dulcit einen Niederschlag, ebenso das Melampyrin.

Das Melampyrin bildet nach Eichler's Angaben mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die mit Baryt ein in Wasser lösliches, klebriges oder gummiartiges Salz giebt und durch Silberlösung oder Bleiessig nicht gefällt wird. Ebenso verhält sich der Dulcit nach den Angaben von Jacquelain.

---

sammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12}$, welchen er *Evonymit* nennt, ist offenbar ebenfalls Dulcit. Den Schmelzpunkt desselben fand Kubel bei 182°, die Krystallform monoklinometrisch.

*) Compt. rend. LI, 137 und LIII, 343.

Durch die Vermittelung von E. **Merck** in Darmstadt kam ich in den Besitz von rohem Dulcit, aus dem ich mir den reinen Körper darstellte. Er war in seinem ganzen Habitus von dem Melampyrin nicht zu unterscheiden.

Um noch einen weiteren Anhaltspunkt zu haben, bestimmte ich die Löslichkeit beider Stoffe in kaltem Wasser.

24,820 Grm. bei 15⁰ mit Dulcit gesättigter Lösung hinterliefsen beim Verdampfen 0,771 Grm. bei 100⁰ getrockneten Rückstand.

100 Theile Wasser von 15⁰ lösen hiernach nahezu 32 Thl. Dulcit.

29,800 Grm. bei 16⁰ mit Melampyrin gesättigter Lösung hinterliefsen 0,984 Grm. trockenen Rückstand.

100 Thl. Wasser von 16⁰ lösen daher nahezu 34 Thl. Melampyrin.

Beide Körper sind in Weingeist nur in geringer Menge löslich.

Aus dem Angeführten möchte sich zur Genüge ergeben, dafs Melampyrin und Dulcit identisch sind.

Ueber zweifach-salicylsaures Aethylenoxyd;

von *Demselben.*

Beim Zusammenbringen von trockenem salicylsaurem Silberoxyd und Bromäthylen findet bei gelindem Erwärmen eine Einwirkung statt, indem die Masse sich gelb färbt. Destillirt man überschüssiges Bromäthylen ab und zieht den Rückstand mit warmem Alkohol aus, so bleibt nur Bromsilber zurück.

Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren als weifse Nadeln von fettartigem Glanz erscheinen.

In Wasser sind sie unlöslich, ebenso in kohlensauren und caustischen Alkalien; dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol.

Sie schmelzen bei 83° und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3855 Grm. 0,1625 Grm. Wasser und 0,8785 Grm. Kohlensäure.

Im Sauerstoffstrom verbrannt erhielt ich aus 0,1147 Grm. Substanz 0,0595 Grm. Wasser und 0,270 Grm. Kohlensäure.

Die Resultate führen zu der Formel

$$C_{32}H_{14}O_{12} = \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ 2\ (C_{14}H_5O_4) \end{matrix}\right\} O_4,$$

wie folgende Zusammenstellung ergiebt:

	Berechnet		Gefunden	
C_{32}	192	63,6	62,2	64,2
H_{14}	14	4,6	4,7	4,7
O_{12}	96	31,8	—	—
	302	100,0.		

Die Salicylsäure verhält sich daher gegen Aethylenoxyd wie eine *einbasische* Säure, und die Verbindung ist als *zweifach-salicylsaures Aethylenoxyd* zu bezeichnen.

Mit Phosphorchlorid erwärmt entwickelte es viel Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Aethylenchlorid (das Destillat schied auf Zusatz von Kali Aethylenchlorid ab); der Rückstand bildete eine in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte, und dem von Gerhardt beschriebenen Anhydrid der Salicylsäure ähnlich war.

Die Versuche wurden im Laboratorium des Prof. Strecker in Tübingen ausgeführt.

Ueber die Ueberführung des Cinchonins in eine dem Chinin isomere Base;

von *Hermann Strecker.*

Das gleichzeitige Vorkommen des Chinins und Cinchonins in den Cinchonaarten, die nahen Beziehungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihres chemischen Verhaltens und ihrer Zersetzungsproducte, haben die Möglichkeit ihrer gegenseitigen Verwandlung in einander schon lange als wahrscheinlich erscheinen lassen.

Vergleicht man die chemische Formel des Chinins $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2$ mit der des Cinchonins $C_{20}H_{24}N_2\Theta$, so sieht man, dafs erstere nur durch den Mehrgehalt von *einem* Atom Sauerstoff von der letzteren sich unterscheidet. Obgleich nun die chemische Constitution der beiden Basen noch nicht genauer bekannt ist, so erschien es doch möglich, dafs man, ähnlich wie man die Essigsäure $C_2H_4\Theta_2$ in Glycolsäure $C_2H_4\Theta_3$ verwandeln kann, auch das Cinchonin durch Einführung eines weiteren Atomes Sauerstoff in Chinin überzuführen im Stande sei.

Diese zuerst von R. Hoffmann *) entdeckte Einführung von Sauerstoff in das Molecul der Essigsäure ist seitdem an einer grofsen Anzahl anderer Säuren gleichfalls nachgewiesen worden, während die organischen Basen bis jetzt in dieser Hinsicht nicht untersucht wurden.

Das Verfahren gründet sich bekanntlich darauf, dafs man zuerst 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Chlor, Brom oder Jod ersetzt, und dieses durch Behandlung mit Kalihydrat oder Silberoxyd und Wasser durch $H\Theta$ ersetzt.

---

*) Diese Annalen CII, 12.

Dafs man in dem Cinchonin 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch Brom ersetzen kann, hat Laurent *) schon vor vielen Jahren angegeben, und ich habe genau die Vorschrift Laurent's zur Darstellung des Bromcinchonins befolgt.

Durch Uebergiefsen von feuchtem salzsaurem Cinchonin (dessen Reinheit durch die Elementaranalyse und Reactionen geprüft war) mit Brom, Entfernen des überschüssigen Broms mit wenig Alkohol, und Auflösen des Rückstandes in wenig kochendem Alkohol, Zufügen von Ammoniak und theilweises Abdampfen habe ich Krystalle erhalten, welche ich nach Laurent's Angabe für Monobromcinchonin hielt.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bestimmte ich ihren Bromgehalt. Sie verloren bei 100° nicht an Gewicht.

0,200 Grm. gaben nach dem Verbrennen mit Kalk 0,156 Grm. Bromsilber, entsprechend 33,2 pC. Brom.

Der Formel $G_{20}H_{22}Br_2N_2\Theta$ entspricht ein Gehalt von 34,3 pC. Brom; die Krystalle waren daher Bibromcinchonin.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung der Krystalle mit Silberoxyd scheidet sich bald Bromsilber ab. Ebenso leicht erfolgt beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat Bildung von Bromkalium.

Nachdem durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge die Entbromung beendigt erschien, wurde durch Einleiten von Kohlensäure das freie Kali gesättigt, die Lösung eingedampft und die in Wasser löslichen Salze durch dieses ausgezogen. Der Rückstand gab an Aether nur wenig ab; er wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und lieferte beim Erkalten farblose Krystallblättchen. Ein weiterer Theil schied sich beim langsamen Verdunsten der Mutterlauge ab.

---

*) Diese Annalen LXIX, 11.

Die Analyse derselben ergab :

I. 0,243 Grm. lieferten 0,162 Grm. Wasser und 0,657 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2363 Grm. lieferten 0,1615 Grm. Wasser und 0,6406 Grm. Kohlensäure.

Diefs stimmt mit der Zusammensetzung des *Chinins* überein :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{20}	240	74,1	73,7	73,9
H_{24}	24	7,4	7,4	7,5
N_2	28	—	—	—
O_2	32	—	—	—
	324.			

Die Base ist in Säuren leicht löslich; die Lösungen geben mit Chlorwasserstoff und Ammoniak keine grüne Färbung, auch fluoresciren sie nicht wie die Chininlösungen.

Im Allgemeinen krystallisiren die Salze schwierig; am leichtesten erhält man das einfach-schwefelsaure und das oxalsaure Salz in Krystallen.

Das schwefelsaure Salz enthält Wasser, welches zum Theil in trockner Luft, vollständig bei 100° entweicht.

0,203 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,064 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 10,8 pC. Schwefelsäure.

Die Formel $2(C_{20}H_{24}N_2O_2) . H_2SO_4$ verlangt 10,7 pC. Schwefelsäure.

Es gelang nicht, zweifach-saure Salze krystallisirt zu erhalten.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen hellgelben, anfangs flockigen Niederschlag, der in heifsem Wasser schwer, in Alkohol und in Aether nicht löslich ist.

I. 0,612 Grm. des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes gaben beim Glühen 0,162 Grm. Platin.

II. 0,8060 Grm. gaben ebenso 0,2115 Grm. Platin.

Der Platingehalt stimmt nahezu mit der Formel :

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 HCl + 2 PtCl_2$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	26,87	26,4	26,2.

Die angeführten Versuche führen zu dem Resultat, dafs die durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Bibromcinchonin erhaltene Base mit dem Chinin isomer, aber nicht damit identisch ist, und dafs sie ebenfalls von dem Chinidin (β Chinin) verschieden ist. In welcher Beziehung sie zu dem von Schützenberger *) durch die Behandlung von Cinchonin durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltenen Product steht, welches gleichfalls dem Chinin isomer sein soll, ist nach den vorläufigen Angaben dieses Chemikers nicht zu ermitteln. Nach Analogie mit ähnlichen Benennungen könnte man die neue Base als *Oxycinchonin* bezeichnen.

Ueber Anisöl-Chinin;

von Dr. *O. Hesse.*

Wenn 5 Theile Chinin und 1 Theil Anisöl zusammen in kochendem Alkohol gelöst werden, so krystallisirt bei gehöriger Concentration aus der erkaltenden Flüssigkeit eine Verbindung von Chinin mit Anisöl, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig kochendem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle völlig rein und farblos erhalten wird.

Die an der Luft bei mittlerer Temperatur getrockneten Krystalle besitzen kaum Geruch nach Anisöl; allein mit

*) Compt. rend. XLVI, 890; Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1858, S. 371.

steigender Temperatur zeigt sich derselbe immer mehr und mehr und namentlich bei 100 bis 110°, bei welcher Temperatur aufser 4 HO sämmtliches Anisöl entweicht. Kaltes Wasser wirkt nicht verändernd auf die Krystalle ein; Salzsäure verwandelt sie je nach der Temperatur in eine flockige oder ölige Masse, unter Entziehung des Chinins. Im trockenen Zustande schmilzt die Verbindung erst über 100°, mit Wasser in Berührung unter 100°, wobei stets Anisöl entweicht. Aether löst sie aufserordentlich leicht auf und hinterläfst sie nach seiner Verdunstung in monoklinen Prismen und Tafeln. Kalter Alkohol löst die Substanz in nur geringer Menge, leicht dagegen kochender, aus welchem beim Erkalten je nach der Concentration gröfsere oder kleinere Krystalle anschiefsen, welche Glasglanz besitzen, dem monoklinischen Krystallsystem angehören und meist spitze vierseitige Doppelpyramiden darstellen, an denen sämmtliche Ecken abgestumpft sind.

Der Geschmack dieser Verbindung erinnert gleichzeitig an den des Chinins und Anisöls.

Bei der Analyse gaben

0,279 Grm. lufttrockener Substanz 0,737 Grm. CO_2 und 0,1935 Grm. HO.

0,5695 Grm. lufttrockener Substanz 0,03694 Grm. N.

I. 0,6835 Grm. lufttrockener Substanz bei 110° 0,150 Grm. Verlust.

II. 0,7650 „ „ „ „ 100° 0,1685 „ „

III. 0,7340 „ „ „ „ „ 0,1595 „ „

Hieraus folgt die Formel der Verbindung zu $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_{20}H_{12}O_2 + 4\,HO$, welche

	verlangt	gefunden
C	72,11	72,04
H	7,69	7,70
N	6,73	6,48
O	13,47	—
	100,00.	

		I.	II.	III.
$C_{20}H_{12}O_2 + 4\,HO$	22,11	21,94	22,02	21,73

Das Anisöl scheint somit in dieser Verbindung die Rolle einer schwachen zweibasischen Säure zu spielen. Um Analogien desselben mit anderen ätherischen Substanzen herauszufinden, habe ich versucht, das Chinin mit Carbolsäure, Kreosot, Pfeffermünzöl, Kümmelöl, Rosenöl, Campher zu verbinden, aber nicht die gewünschten Resultate erhalten.

Ueber das Aequivalentgewicht des Lithiums; nach *L. Troost* *).

Kohlensaures Lithion, wiederholt durch Suspendiren in Wasser, Lösen mittelst eines eingeleiteten Stroms von Kohlensäure und Wiederabscheiden durch Erhitzen der Lösung bis zum Sieden gereinigt, erwies sich bei der spectralanalytischen Prüfung als rein, namentlich als frei von Natron, Cäsium- und Rubidiumoxyd. Es wurde zu Chlorlithium umgewandelt und dieses (da es sich beim Erhitzen an der Luft theilweise zersetzt) durch Erhitzen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas entwässert; nach dem Erkalten wurde die das Chlorlithium umgebende Chlorwasserstoffsäure durch einen Strom trockener Luft verjagt. Es gaben 1,309 Grm. dieses Chlorlithiums 4,420 Grm. Chlorsilber, 2,750 Grm. Chlorlithium 9,300 Grm. Chlorsilber; daraus folgt Li = 7,03 u. 6,99. Bei der Zersetzung von kohlensaurem Lithion (welches zur Vermeidung eines Verlusts an Kohlensäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet war) mittelst Kieselsäure gaben 0,970 Grm. kohlensaures Lithion 0,577 Grm. Kohlensäure (daraus Li = 7,00) und 1,782 Grm. kohlensaures Lithion 1,059 Grm. Kohlensäure (Li = 7,02); bei der Zersetzung desselben Salzes mit Schwefelsäure gaben 1,217 Grm. kohlensaures Lithion 1,808 Grm. schwefelsaures Lithion (Li = 7,06). Das Aequivalentgewicht des Lithiums kann nach diesen, mit den von Diehl **) gefundenen Resultaten sehr nahe übereinstimmenden Versuchen = 7 gesetzt werden.

*) Im Auszug aus Compt. rend. LIV, 366.

**) Diese Annalen CXXI, 93.

Ausgegeben den 16. August 1862.

Druck von Wilhelm Keller in Giessen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXXIV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1862.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XLVIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1862.

Inhaltsanzeige des CXXIV. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIV. Bandes erstes Heft.

Ueber die Erzeugung des salpetrigs. Ammoniaks aus Wasser und atmosphärischer Luft unter dem Einflusse der Wärme;

von *C. F. Schönbein.*

(Vorgetragen in der Sitzung der königl. bayrischen Academie der Wissenschaften den 14. Juni 1862.)

Es wurde in einem Vortrage, den ich im April v. J. vor der Academie im Liebig'schen Laboratorium zu halten die Ehre hatte, von mir gezeigt, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak entstehe, und aus dieser Thatsache der Schlufs gezogen, dafs unter den erwähnten Umständen besagtes Salz aus Wasser und atmosphärischem Stickstoffe gebildet werde.

Auch theilte ich der Academie die weitere Thatsache mit, dafs meinen zahlreichen Beobachtungen gemäfs alles aus der Atmosphäre fallende Wasser kleine Mengen Ammoniaknitrites enthalte, daran die Bemerkung knüpfend, dafs thatsächliche Gründe vorlägen, die mich zu der Annahme berechtigten : es habe das in der Luft fortwährend vorkommende Nitrit noch eine andere Quelle, als das bei der Fäulnifs stickstoffhaltiger organischer Materien sich bildende Am-

moniak und die unter electrischem Einflufs aus atmosphärischem Stick- und Sauerstoff entstehende salpetrige Säure.

Ich nehme mir nun die Freiheit, die Academie mit einer Reihe von Thatsachen bekannt zu machen, welche nach meinem Ermessen die Richtigkeit meiner damaligen Andeutungen aufser Zweifel stellen und zeigen werden, dafs es eine allgemeine, höchst merkwürdige und bisher gänzlich unbekannt gebliebene Entstehungsweise des Ammoniaknitrites gebe.

Da dieses Salz unter dem Einflusse der Wärme so leicht in Wasser und Stickgas sich umsetzt, so hielt ich es schon längst für wahrscheinlich, dafs dasselbe unter geeigneten Umständen auch aus den beiden letztgenannten Materien gebildet werden könne, und in dieser Vermuthung mufste mich die Entdeckung der Thatsache bestärken, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger Luft wirklich auf diese Weise Ammoniaknitrit entsteht. Und die weitere Thatsache, dafs nicht selten unter anscheinend gleichen Umständen dieselben Verbindungen wie zersetzt so auch gebildet werden, liefs es mir möglich erscheinen, dafs unter dem Einflusse der Wärme aus Wasser und Stickgas salpetrigsaures Ammoniak eben so gut entstehen könne, als das schon fertig gebildete Salz in jene Materien zerfällt. Ob nun das, was nach den gewöhnlichen Vorstellungen als chemische Unmöglichkeit gelten dürfte, dennoch Wirklichkeit sei, mögen die nachstehenden Angaben zeigen.

Man erhitze einen offenen Platintiegel gerade so stark, dafs ein auf den Boden desselben gefallener Wassertropfen sofort aufdampft, ohne noch das Leidenfrost'sche Phänomen zu zeigen, lasse nun tropfenweise reinstes Wasser in den Tiegel fallen, so nämlich, dafs immer die vollständige Verdampfung der Flüssigkeit abgewartet wird, bevor man einen neuen Tropfen in das erhitzte Gefäfs einführt. Hält man nun über den unter diesen Umständen gebildeten

Dampf die Mündung einer kalten Flasche so lange, bis darin einige Gramme Wassers sich gesammelt haben, so wird man finden, dafs diese Flüssigkeit, mit einigen Tropfen verdünnter SO_3 angesäuert, jodkaliumhaltigen Kleister zu bläuen vermag. Ich darf jedoch hier nicht unbemerkt lassen, dafs unter anscheinend vollkommen gleichen Umständen nicht immer ganz gleiche Ergebnisse erhalten werden. Bei einem Versuche wird das aus dem Dampfe entstandene Wasser so sein, dafs es unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure den Jodkaliumkleister sofort tief bläut; bei einem zweiten Versuche kann man ein Wasser erhalten, welches die besagte Reaction zwar auch hervorbringt, aber in einem schwächeren Grade; und es tritt bisweilen auch der Fall ein, dafs das Wasser eine kaum merkliche Wirkung auf das Reagens hervorbringt. Wodurch diese Ungleichheit der Ergebnisse herbeigeführt wird, weifs ich zwar noch nicht anzugeben; wahrscheinlich ist aber, dafs sie mit Temperaturverschiedenheiten des Gefäfses zusammenhängt, in welchem der Dampf erzeugt wird, da sich kaum daran zweifeln läfst, dafs es einen bestimmten Wärmegrad gebe, welcher der Bildung unserer oxydirenden Materie am günstigsten ist. Hat man es getroffen, ein Wasser zu erhalten, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort tief zu bläuen vermag, so entbindet dasselbe auch, in einem kleinen Gefäfs mit Kalihydrat zusammengebracht, so viel Ammoniak, dafs dadurch befeuchtetes Curcumapapier noch deutlich gebräunt wird, oder um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen wahrnehmbare Nebel gebildet werden. Hieraus ersieht man, dafs diese beiden Reactionen : Bläuung des Jodkaliumkleisters, Bräunung des Curcumapapiers u. s. w. schon deutlich genug auf die Anwesenheit kleiner Mengen Ammoniaknitrites in dem fraglichen Wasser hindeuten. Wir werden jedoch bald noch andere Thatsachen kennen lernen, welche keinen Zweifel darüber walten lassen, dafs unter den

erwähnten Umständen das genannte Salz entstehe und von ihm die angegebenen Reactionen herrühren. Man könnte vielleicht vermuthen, dafs das Platin als solches mit dieser Nitritbildung etwas zu thun habe; dem ist aber keineswegs so, wie aus der Thatsache hervorgeht, dafs unter sonst gleichen Umständen die nämlichen Ergebnisse erhalten werden, ob man einen Platintiegel, oder silberne, kupferne, eiserne, thönerne u. s. w. Gefäfse zur Dampferzeugung anwende, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe. Ich erlaube mir, zwei Proben solchen nitrithaltigen Wassers beizulegen, wovon die eine durch die Verdichtung des in einem Platintiegel gebildeten Dampfes erhalten wurde, die andere aus Dampf, in einem Silbertiegel erzeugt, welche beide, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, den Jodkaliumkleister in kurzer Zeit tief bläuen.

Von der unter den erwähnten Umständen erfolgenden Nitritbildung kann man sich sehr rasch und leicht durch folgenden Versuch überzeugen. Ist ein mit Wasser befeuchteter Streifen Ozonpapiers kaum eine Minute lang über den auf die beschriebene Weise erzeugten Wasserdampf gehalten worden, so enthält er schon so viel Nitrit, um beim Benetzen mit verdünnter Schwefelsäure sich deutlich zu bläuen, welche Färbung das gleiche Reagenspapier ohne diese vorausgegangene Dampfeinwirkung selbstverständlich nicht zeigt.

Auch läfst sich der Versuch so anstellen, dafs man einen mit destillirtem Wasser getränkten Streifen Filtrirpapiers einige Minuten in den besagten Dampf hält und dann mit einigen Tropfen angesäuerten Jodkaliumkleisters übergiefst, unter welchen Umständen letzterer mehr oder minder stark gebläut wird.

Zur Darstellung gröfserer Mengen solchen nitrithaltigen Wassers dient am besten eine geräumige kupferne Blase, wie man sie in Laboratorien zum Behufe der Destillation des

Wassers zu haben pflegt, mit deren Hülfe die besagte Flüssigkeit in kurzer Zeit mafsweise sich erhalten läfst. Zu diesem Zwecke erhitze ich erst die Blase (durch ihren Helm mit dem Rohre des Kühlfasses verbunden) so stark, dafs eingespritztes Wasser mit heftigem Zischen sofort aufdampft. Giefst man nun durch das bis auf den Boden der so beumständeten Blase gehende Rohr je auf einmal nur kleine Mengen reinsten Wassers und wartet man mit dem Zugiefsen neuer Flüssigkeit jedesmal ab, bis das in der Blase vorhandene Wasser verdampft, d. h. überdestillirt ist, so erhält man in kurzer Zeit merkliche Mengen einer farblosen und vollkommen neutralen Flüssigkeit, welche folgende Eigenschaften besitzt :

1) Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt färbt sie den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste blau.

2) Durch Kalipermanganatlösung merklich stark geröthet und mit verdünnter SO_3 etwas angesäuert, entfärbt sie sich bei der Erwärmung sehr rasch.

3) In einer Flasche mit verhältnifsmäfsig viel Kalihydrat zusammengebracht entbindet sie Ammoniak, wie daraus erhellt, dafs ein in diesem Gefäfs aufgehangener feuchter Streifen gelben Curcumapapiers sich bald auf das Deutlichste bräunt und um ein in die gleiche Flasche eingeführtes und mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen die bekannten Nebel sich bilden.

Werden gröfsere, mit ein wenig Kali versetzte Mengen unserer Flüssigkeit bis zur Trocknifs eingedampft, so lassen sie einen kleinen Rückstand, welcher alle Eigenschaften eines Nitrites besitzt : Entbindung rothbrauner Dämpfe beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, kräftigste Entfärbung der mit SO_3 angesäuerten Kalipermanganatlösung u. s. w.

Werden gröfsere Mengen des mit einiger SO_3 vermischten Wassers eingedampft, so bleibt ein kleiner Rück-

stand, aus welchem Kalihydrat so viel Ammoniak entwickelt, dafs dasselbe schon am Geruch auf das Deutlichste erkannt wird.

Alle diese Thatsachen, denke ich, beweisen auf das Schlagendste, dafs das in Rede stehende Wasser salpetrigsaures Ammoniak enthalte; ich darf aber auch hier nicht unbemerkt lassen, dafs das zu verschiedenen Zeiten unter den erwähnten und anscheinend gleichen Umständen erhaltene Destillat durch seinen Nitritgehalt keineswegs immer sich gleich bleibt. Das einemal ist es so reich daran, dafs z. B. ein Raumtheil desselben mit 500 Theilen reinen Wassers vermischt und einiger SO_3 versetzt, zugefügten Jodkaliumkleister noch bis zur Grenze der Undurchsichtigkeit tief bläut, wie z. B. dasjenige ist, wovon ich eine Probe beigelegt habe.

Ein andermal enthält das destillirte Wasser eben nui noch nachweisbare Spuren des Nitrites; ja es tritt bisweilen sogar der Fall ein, dafs selbst diese fehlen. Wie schon weiter oben bemerkt worden, bin ich geneigt, die Verschiedenheit dieser Ergebnisse Temperaturunterschieden des Dampfbildungsgefäfses beizumessen, welche bei den besagten Versuchen unvermeidlich sind.

Auf die Frage : Wie oder aus Was unter den erwähnten Umständen das salpetrigsaure Ammoniak sich bilde, weifs ich keine andere Antwort zu geben, als diejenige, welche schon oben angedeutet worden. Ich halte nämlich dafür, dafs Stickstoff und Wasser unter dem Einflusse der Wärme zu diesem Salze zusammentreten, und bin der Meinung, dafs die Erzeugung desselben nur auf diese und keine andere Weise denkbar sei. Gegenüber einer besseren Erklärung werde ich jedoch meine jetzige Ansicht fallen lassen. Möglich ist, dafs der atmosphärische Sauerstoff dabei eine Rolle spiele, obwohl schwer einzusehen, welche. Würde diefs

nicht der Fall sein, so müfste unter geeigneten Umständen Ammoniaknitrit aus blofsem Stickstoff und Wasser gebildet werden können, worüber spätere Versuche Aufklärung geben werden.

Wenn es nun Thatsache ist, dafs unter Mitwirkung der Wärme aus Wasser und atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak erzeugt wird, so versteht es sich von selbst, dafs auch bei der Verbrennung der Körper in dieser Luft das gleiche Salz entstehe, weil bei derselben alle Bedingungen für eine solche Nitritbildung erfüllt sind : Vorhandensein von Wasser, atmosphärischer Luft und Wärme.

Schon der fein beobachtende Theodor von Saussure fand, dafs bei der Verbrennung des Wasserstoffs in stickgashaltigem Sauerstoff aufser der salpetrigen Säure, welche der Genfer Gelehrte für Salpetersäure hielt, auch Ammoniak sich erzeuge, und in einer im Jahre 1845 von mir verfafsten academischen Festschrift, die damals gedruckt wurde mit dem Titel : „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft“ zeigte ich, dafs bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, Fette u. s. w. eine oxydirende Materie zum Vorschein komme, welche die Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister zu bläuen und noch andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermöge. Da ich zu jener Zeit die so empfindlichen Reagentien auf die Nitrite noch nicht gefunden hatte, welche mir jetzt zu Gebote stehen, so mufste ich damals noch unentschieden lassen, ob das fragliche oxydirende Agens salpetrige Säure, was ich für möglich erklärte, oder etwas anderes sei.

Heute, da wir in dieser Hinsicht im Besitze feinerer und zuverlässigerer Mittel sind, ist es leicht, die bei der besagten Verbrennung stattfindende Nitritbildung auf das Augenfälligste nachzuweisen, und nach meinen Erfahrungen eignet sich hierzu am besten die Holzkohle. Zu diesem Be-

hufe bediene ich mich eines cylindrischen, aus Eisenblech verfertigten Ofens von etwa 2′ Höhe und 9″ Weite, unten mit einem Roste und mehreren Oeffnungen versehen, durch welche die äufsere Luft in den Brennraum strömen kann. Das obere Ende des Ofens ist mit einem Deckel verschliefsbar und etwa 2″ unterhalb desselben befindet sich ein 4″ langes und 1″ weites, wagerecht eingesetztes Rohr, durch welches der erhitzte Luftstrom austritt. Leitet man letzteren in eine Vorlage, etwa 100 Grm. Wasser enthaltend, so wird die Flüssigkeit schon nach einer Viertelstunde so viel Ammoniaknitrit enthalten, dafs sie, mit SO_3 schwach angesäuert, den Jodkaliumkleister sofort deutlich bläut, wie auch die übrigen Nitritreactionen hervorbringt. Läfst man den erhitzten Luftstrom einige Stunden lang in die kühl gehaltene Vorlage treten, so wird das darin enthaltene Wasser mit dem besagten Ammoniaksalze so stark beladen sein, dafs es die Reactionen desselben in augenfälligster Weise verursacht: tiefste Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters, deutlichste Entbindung von Ammoniak mittelst Kalihydrates u. s. w., wie die beigelegte Probe diefs zeigen wird. Ich mufs jedoch beifügen, dafs um ein solches Ergebnifs zu erhalten das Kohlenfeuer nicht zu heftig, d. h. der obere Theil des Ofens nicht zu stark erhitzt sein darf, weil sonst das Ammoniaknitrit wieder zum gröfseren Theile, wo nicht gänzlich sich zersetzt. Man darf defshalb auf einmal nicht mehr Kohlen anwenden, als nöthig, die Verbrennung derselben zu unterhalten. In meinem Oefchen lasse ich höchstens ein Pfund Kohle auf einmal brennen. Mit dem bezeichneten Umstande hängt unstreitig auch die Thatsache zusammen, dafs anfänglich, wo der obere Theil des Ofens noch wenig erhitzt ist, mehr Nitrit erhalten wird, als später.

Dafs bei der Verbrennung der Fette, des Leuchtgases u. s. w. salpetrigsaures Ammoniak entstehe, habe ich vor

einiger Zeit dem Herrn Präsidenten der Academie brieflich mitgetheilt, wefshalb ich hier nur noch die Angabe beifüge, dafs nicht unbeträchtliche Mengen dieses Salzes durch die Schornsteine gehen, welche den von der Verbrennung des Holzes herrührenden Rauch abführen.

In dem höheren Theile des Kamins unseres Museums, wo nur Holz gebrannt wird, liefs ich einen grofsen, mit destillirtem Wasser getränkten Schwamm 12 Stunden lang hängen, worauf derselbe, ausgeprefst, eine neutrale Flüssigkeit lieferte, welche die Reactionen des Ammoniaknitrites in einem ausgezeichneten Grade hervorbrachte, wie diefs die beigegebene Probe darthun wird.

Auch bei der Verbrennung der Steinkohlen erzeugt sich salpetrigsaures Ammoniak; da dieselben aber immer Schwefelkies mit sich führen, so tritt dabei schweflige Säure auf, welche mit dem Nitrite nicht zusammen bestehen kann. Es bildet sich unter diesen Umständen Schwefelsäure, welche mit dem Ammoniak verbunden durch den Rauchfang geht. Je nachdem die Steinkohlen mehr oder weniger Schwefeleisen einschliefsen, je nachdem wird auch der durch ihre Verbrennung erzeugte Rauch entweder gar kein Nitrit, oder davon weniger oder mehr, immer aber schwefelsaures Ammoniak enthalten. In einem Schornsteine, durch welchen Rauch eines Steinkohlenfeuers geht, liefs ich ebenfalls einen mit destillirtem Wasser getränkten Schwamm einen halben Tag lang hängen und fand, dafs das aus ihm geprefste Wasser merkliche Mengen Ammoniaksulfates, aber auch einiges salpetrigsaures Ammoniak enthielt, wie diefs die beigelegte Probe zeigen wird.

Unschwer begreift sich, dafs bei der Verbrennung gewisser Körper kein Ammoniaknitrit zum Vorschein kommen kann, selbst wenn dabei das Salz anfänglich entstünde, und dieser Fall eintreten mufs, wenn der Brennstoff mit dem

Sauerstoff eine kräftige Säure bildet; denn unter solchen Umständen wird letztere mit dem Ammoniak des Nitrits sich verbinden und NO_3 austreiben.

Einen Körper dieser Art haben wir im Phosphor, welcher bekanntlich bei seiner raschen Verbrennung zu Phosphorsäure sich oxydirt. Bildet sich nun bei der Verbrennung des besagten Elementes in wasserhaltiger atmosphärischer Luft wirklich einiges Ammoniaknitrit, so wird die unter diesen Umständen entstehende Phosphorsäure auch etwas Ammoniak enthalten müssen, und der Versuch lehrt, dafs dem so ist. Verbrennt man je auf einmal nur ein kleines Stückchen Phosphor innerhalb einer mit atmosphärischer Luft gefüllten Glasglocke, die auf einem mit destillirtem Wasser bedeckten Porcellanteller steht, und wird diese Operation so oft wiederholt, bis das Wasser des Tellers stark sauer geworden, so entbindet aus dieser Flüssigkeit das Kalihydrat nachweisbare Mengen Ammoniak, wie die beigelegte Probe diefs beweisen wird.

Rührt aber dieses an PO_5 gebundene Ammoniak von dem unter dem Einflufs der Verbrennungswärme aus wasserhaltiger Luft gebildeten Ammoniaknitrite her, so wird NO_3 durch die Phosphorsäure als NO_2 und NO_4 ausgeschieden werden, spurweise wenigstens in der Glocke sich verbreitend.

Und dem ist auch so, wie ich aus der Thatsache zu schliefsen geneigt bin, dafs ein mit Wasser benetzter Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers, in dem oberen Theile der Glocke angeklebt, sich bläut, nachdem in derselben mehrere Male kleine Stückchen Phosphors verbrannt worden sind, welche Wirkung die Phosphorsäure unter diesen Umständen nicht hervorbringen kann. Wie man leicht einsieht, kann auch einem Theile des frei gewordenen NO_3 der Sauerstoffgehalt durch den in Verbrennung begriffenen Phosphor entzogen werden.

Bekanntlich fängt das Arsen an, bei einer Temperatur von etwa 200° in der atmosphärischen Luft langsam zu ver-

brennen und nach Art des Phosphors im Dunkeln zu leuchten, und meine Versuche zeigen, dafs unter diesen Umständen merkliche Mengen Ammoniaks zum Vorschein kommen.

Hat man ein Stück des besagten Stoffes so stark erhitzt, dafs es zu rauchen beginnt und den bekannten Geruch nach Knoblauch entwickelt, so bringe man dasselbe unter eine geräumige, mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasglocke, welche auf einem mit Wasser bedeckten Porcellanteller ruht. Da nach einiger Zeit diese Verbrennung aufhört, so fache man dieselbe durch gehörige Erhitzung des Arsens immer wieder an, und hat man diese langsame Verbrennung einige Stunden hindurch unterhalten, so wird das Wasser des Tellers, welches nun merklich sauer reagirt, nicht nur arsenige Säure nebst kleinen Mengen Arsensäure, sondern auch noch Ammoniak enthalten, wie daraus erhellt, dafs feuchtes Curcumapapier, in einem kleinen Fläschchen aufgehangen, in welchem das besagte Wasser mit Kalihydrat zusammengebracht worden, bald auf das Stärkste sich bräunt, und kaum ist nöthig beizufügen, dafs um ein mit Salzsäure benetztes und in das gleiche Gefäfs eingeführtes Glasstäbchen die bekannten Nebel entstehen. NO_3 ist in dieser Flüssigkeit nicht enthalten, wie ich auch kein solches in der Verbrennungsglocke entdecken konnte, woraus wahrscheinlich wird, dafs dasselbe unmittelbar nach seiner Entstehung entweder durch das verbrennende Metall, oder die dadurch entstehende arsenige Säure zersetzt werde, womit die Bildung der kleinen Menge Arsensäure zusammenhängen dürfte, welche sich in der besprochenen Flüssigkeit vorfindet.

Selbst die Verbrennung des Schwefels scheint keine Ausnahme von der Regel zu machen; denn ich finde in dem Wasser, über welchem dieser Körper in atmosphärischer Luft verbrannt worden, aufser SO_2 und kleinen Mengen von SO_3 immer, wenn auch schwache doch noch nachweisbare Spuren

von Ammoniak, wie ich letzteres gleichfalls in allen englischen Schwefelsäuren angetroffen, welche ich bis jetzt noch untersucht habe.

Wenn nun obige Thatsachen zeigen, dafs bei der Verbrennung sehr verschiedenartiger Materien in feuchter atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak sich erzeugt, so wird wohl die Annahme gestattet sein, dafs bei jeder in solcher Luft stattfindenden Verbrennung dieses Salz entstehe, wenn auch in manchen Fällen aus Nebengründen nur die Basis desselben erhalten wird.

Da aus den voranstehenden Angaben erhellt, dafs das Ammoniaknitrit schon aus dem alleinigen Einflusse der Wärme aus Wasser und atmosphärischer Luft gebildet werden kann, so halte ich dafür, dafs die Verbrennung eines Körpers nur insoferne die Erzeugung dieses Salzes verursacht, als dabei Wärme entbunden wird, und der Vorgang der Oxydation an und für sich mit der Nitritbildung nichts zu thun habe. Es geht somit meine Annahme im Allgemeinen dahin, dafs da immer salpetrigsaures Ammoniak entstehe, wo ein mit Wasserdampf und atmosphärischer Luft gefüllter Raum auf irgend eine Weise gehörig erhitzt ist.

Von dieser Annahme ausgehend ist defshalb auch das Vorkommen von Salmiak in vulkanischer Nachbarschaft für mich eine leicht erklärliche Thatsache. Dafs sich an manchen Stellen des Vesuvs salzsaures Gas entbinde, hat neulich Herr Deville wieder beobachtet, wie auch das Vorkommen von Salmiak an dortigen Oertlichkeiten, wo das Ammoniak dieses Salzes unmöglich von stickstoffhaltigen organischen Materien herrühren konnte.

Nach meinem Dafürhalten wird das zur Erzeugung solchen Salmiaks nöthige Ammoniak aus dem salpetrigsauren Ammoniak hergenommen, welches unter Mitwirkung der vulkanischen Wärme aus Wasser und Luft gerade so sich er-

zeugt, wie diefs in einem Platintiegel geschieht, in welchem bei gehöriger Temperatur Wasser verdampft wird. Treffen nun solche nitrithaltige Dämpfe mit salzsaurem Gas zusammen, so mufs selbstverständlich Salmiak entstehen.

Noch will ich bemerken, dafs ich Gründe zu der Annahme habe, dafs auch beim Durchschlagen electrischer Funken oder des Blitzes durch feuchte atmosphärische Luft kleine Mengen salpetrigsauren Ammoniaks entstehen, nicht in Folge der electrischen Entladung als solcher, sondern der Wärme halber, welche bei diesem Vorgang entwickelt wird.

Zum Schlusse nur noch einige Worte über die Bedeutung der besprochenen Nitritbildung. Dafs damit der nie fehlende Gehalt der atmosphärischen Luft an salpetrig- und salpetersaurem Ammoniak eng zusammenhängt, springt in die Augen, und wenn nach der Annahme der Chemiker der Stickstoff dieser Salze von den Pflanzen aufgenommen wird, so ist die in Rede stehende Bildungsweise des Ammoniaknitrites für die Vegetation von nicht geringer Wichtigkeit.

Möglicherweise kann diese Nitriterzeugung früher oder später auch eine practische Bedeutung erlangen, dadurch nämlich, dafs sie zu einer wohlfeileren Darstellung salpetersaurer Salze im Grofsen führte.

Wie dem aber auch sein möge, jedenfalls bietet die neuaufgefundene Thatsache ein nicht geringes theoretisches Interesse dar, indem sie zeigt, dafs der Stickstoff nicht der indifferente Körper ist, für welchen man ihn so lange gehalten. Freilich haben schon die schönen Arbeiten Wöhler's uns von dieser irrthümlichen Ansicht befreit und den thatsächlichen Beweis geliefert, dafs dieses anscheinend so träge Element unter geeigneten Umständen auf unmittelbare Weise mit anderen Stoffen vergesellschaftet werden kann.

Zur Kenntnifs des württembergischen Schieferöls;

von Dr. *Carl Harbordt* *).

In der Nähe von Reutlingen steht der Posidonienschiefer des Lias in grofsen Massen an. Er ist im Allgemeinen ein feinblätteriges, sehr schwer verwitterbares, fossilreiches Gestein, welches überall Schwefelkies enthält, sowohl in feiner Vertheilung, als in Knollen von radialstrahliger Structur; durch dieses Schwefeleisen wird dann überall in Folge der Einwirkung der Atmosphärilien die Auswitterung kleiner Krystalle von Eisenvitriol, Federalaun und Gyps verursacht. Der Gyps wird durch seine leichte Reducirbarkeit zu Schwefelcalcium die Ursache des Schwefelwasserstoffgehaltes, der vielen Quellen dieser Gegend eigenthümlich ist.

Schon sehr frühe war man aufmerksam geworden auf den grofsen Reichthum dieser Gesteine an organischen Substanzen. So berichtet schon Bauhin (hist. font. Boll., 1589), Pantaleon Keller habe ein Oel, von dem er die Wirksamkeit der Heilquelle von Boll ableite, aus den Schiefern destillirt, und wir wissen sicher, dafs zwischen den Jahren 1628 bis 1634 in Folge eines inneren Erdbrandes dem Liasschiefer von Boll ein Oel entflofs, das damals von den Bauern gesammelt und verkauft wurde.

Lange Jahre blieb übrigens der reiche Schatz, den hier vorhistorische Wesen der Erde überliefert haben, völlig unbenutzt, welches wohl gröfstentheils dem Mangel an zweckmäfsig construirten Lampen zuzuschreiben ist, bis die neuere Zeit diesem Uebelstande abhalf.

---

*) Im Auszug aus Dessen Inauguraldissertation, Tübingen 1862, mitgetheilt.

Es erstand vor einigen Jahren in Reutlingen eine schöne Fabrik für mineralische Leuchtstoffe, die heute sich eines recht guten Fortganges rühmen kann.

Das Rohmaterial bildet der „eigentliche Posidonienschiefer". Er hat, wie mir eine Analyse zeigte, folgende Zusammensetzung :

Al_2O_3	6,848
Fe_2O_3	7,294
CaO	16,224
MgO	0,957
K, Na }O	5,750
SiO_2	27,025
SO_3	6,869
CO_2	14,887
C	10,570
H	2,200
PO_5	0,540
Summe	99,164.

Was den technischen Werth des Schiefers betrifft, so konnte ich mir, weil mir einerseits keine passenden Gefäfse zu Gebot standen, andererseits solche Bestimmungen mich zu sehr vom eigentlichen Zwecke meiner Untersuchung entfernt hätten, keine Gewifsheit verschaffen. Von Vohl existiren indessen vom Jahre 1855 (Dingl. polytechn. Journ. CXLV, 47) Bestimmungen, nach denen durch trockene Destillation 9,63 pC. Theer entstehen, und dafs 100 Theile Theer 24,18 pC. leichtes und 41,94 pC. schweres Oel liefern. Die Höhe dieser Angaben beruht sicherlich auf einer Täuschung, wie einerseits meine Analyse zeigt, andererseits die Resultate der Reutlinger Fabrik beweisen. Herr Hauff, Chemiker in jener Fabrik, theilte mir nämlich sehr gefällig mit, dafs der Schiefer bei Versuchen in Laboratorien höchstens 3,5 pC. Theer lie-

fere und im Allgemeinen eine Ausbeute von 2,5 bis 3 pC. gebe. — Wie überall, so beruht auch hier die Ausbringung des Oeles auf einem einfachen Destillationsverfahren.

Beim Erhitzen des Gesteines tritt zuerst Wasser aus, dann brennbare Gase und endlich ein übelriechendes Oel. Schliefslich tritt etwas Ammoniak auf. Aether zieht Spuren von Bitumen aus, ein Beweis, dafs es sich theilweise fertig gebildet im Schiefer vorfindet. Zweckmäfsige Reinigungsmethoden für das erstgenannte rohe Product ermöglichen es der Reutlinger Fabrik, ein als Leuchtmaterial sehr brauchbares Oel zu produciren, und dieses habe ich folgender Untersuchung unterworfen.

Eine ziemlich bedeutende Quantität wurde in einer Glasretorte fractionirt destillirt. Bei 100° gingen die ersten Tropfen über; allein erhebliche Mengen destillirten erst über 140°, der Temperatur, bei welcher das Sieden begann. Zwischen je fünf und fünf Graden fing ich bis 220° die entsprechenden Producte auf. Weitere Destillate waren stark gefärbt und dienten nicht mehr zur Untersuchung. Die erhaltenen Producte wurden nun zuvörderst mit Chlorcalcium zusammengestellt und ihnen so das Wasser, welches sie mit grofser Hartnäckigkeit zurückhalten, entzogen. Die trockenen Oele destillirte ich wieder fractionirt und wiederholte die gleiche Operation so oft, bis ich mich überzeugt hatte, dafs auf diesem Wege keine Trennung der, unter sich so sehr ähnlichen, Kohlenwasserstoffe zu erreichen war. Nach mehrwöchentlichem vergeblichem Bemühen unterbrach ich die Destillation. Ich hatte keine ganz homogenen Körper; immerhin aber konnten mir die jetzt vorzunehmenden Elementaranalysen einiges Urtheil über die merkwürdigen Körper geben. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas ausgeführt.

Folgende Tabelle giebt die Resultate, welche durch Controlanalysen als richtig nachgewiesen wurden. S bezeichnet den Siedepunkt, M die angewendete Menge.

Zusammensetzung der Destillationsproducte :

S	M	CO_2	HO	C	H
150°	0,1312	0,4160	0,156	86,60	13,21
155	0,1214	0,3860	0,124	86,71	13,00
160	0,1036	0,3300	0,119	86,88	12,80
165	0,1996	0,6350	0,226	87,00	12,63
170	0,2020	0,6466	0,225	87,30	12,37
180	0,1430	0,4478	0,156	87,41	12,12
190	0,1420	0,4560	0,152	87,60	11,89
200	0,2140	0,6890	0,226	87,89	11,70
210	0,2020	0,6540	0,212	88,29	11,66

Die Ergebnisse meiner Analysen erlauben mit ziemlicher Sicherheit auf die Formeln zu schliefsen, denen die Kohlenwasserstoffe angehören.

Um über das Moleculargewicht der Kohlenwasserstoffe Aufschlufs zu erhalten, bestimmte ich von mehreren Producten das spec. Gewicht im Gaszustande. Die Bestimmungen geschahen nach der Dumas'schen Methode.

Siedepunkt	Dampfdichte	Moleculargewicht
150°	3,094	89,417
160	3,325	96,093
170	3,356	96,988
180	3,651	105,513
190	4,067	117,536
200	4,300	124,270.

Es ergeben sich nun aus diesen Bestimmungen folgende Formeln :

a. *Siedepunkt 150 bis 155°* (Moleculargewicht 89,417) :

Berechnet f. Formel $C_{18}H_{11}$			Gefunden
C	78	87,6	86,60
H	11	12,4	13,21
	89	100,0	99,81.

b. *Siedepunkt 160 bis 165°* (Moleculargewicht 96,093) :

Berechnet f. Formel $C_{14}H_{12}$			Gefunden
C	84	87,5	87,00
H	12	12,5	12,63
	96	100,0	99,63.

c. *Siedepunkt 170 bis 175°* (Moleculargewicht 96,988) :

Berechnet f. Formel $C_{14}H_{12}$			Gefunden
C	84	87,5	87,30
H	12	12,5	12,37
	96	100,0	99,67.

d. *Siedepunkt 180 bis 185°* (Moleculargewicht 105,513) :

Berechnet f. Formel $C_{15}H_{13}$			Gefunden
C	90	87,4	87,41
H	13	12,6	12,12
	103	100,0	99,53.

Wenn ich hier auch Formeln mit ungeraden Zahlen von Kohlenstoffatomen rechnete, so sind diese Körper einfach als gemischt aus zwei Kohlenwasserstoffen zu betrachten. Aus dem bisher Bemerkten scheint mit ziemlicher Evidenz hervorzugehen, dafs die Kohlenwasserstoffe des Schieferöls der allgemeinen Formel C_nH_{n-2} angehören, und der weitaus überwiegende Bestandtheil, der zwischen 160 und 175° überdestillirt, entspricht der Formel $C_{14}H_{12}$. Der Procentgehalt an Kohlenstoff bei Körpern der Reihe C_nH_{n-2} müfste indessen mit steigendem Atomgewichte abnehmen, während meine Analysen ein umgekehrtes Verhältnifs zeigen. Es kann diefs in einer kleinen Beimengung wasserstoffärmerer Verbindungen (vielleicht der Phenylreihe angehöriger) völlige Begründung finden.

Die spec. Gewichte der einzelnen Flüssigkeiten wachsen ziemlich stetig. Die Bestimmungen wurden mittelst eines kleinen Gläschens mit durchbohrtem Glasstöpsel ausgeführt.

Siedepunkt	Best.-Temp.	Spec. Gew.
160°	9°	0,807
170	9	0,809
180	10,6	0,813
190	12,5	0,816
200	12,5	0,818
210	12,8	0,820.

Zwischen den Siedepunkten 160 bis 170° war weitaus das meiste Destillat erhalten worden; gewifs waren die Producte genannten Siedepunktes am homogensten, und konnten defshalb zu weiteren Versuchen am geeignetsten dienen; allein diese fielen so negativ aus, dafs ich sie am Schlusse nur noch kurz erwähne.

Ich setzte den Körper der Einwirkung rauchender Salpetersäure aus. Er nitrirte sich merkwürdigerweise sehr leicht unter starker Erwärmung, und zwar geschah die Nitrification sehr vollständig. Es ist diefs eine auffallende Verschiedenheit von anderen ähnlichen Producten, die man meist nur durch langes Kochen mit einem Gemische aus concentrirter Schwefelsäure und starker Salpetersäure nitriren kann.

Als ich den Nitrokörper zu rectificiren suchte, trat bei etwa 100° eine heftige innere Reaction ein, rasch stieg die Temperatur über 200°, und es destillirte ein stark lichtbrechendes, empyreumatisch riechendes Oel über, dessen Quantität zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte. Der Rückstand war eine schwarze coaksartige Masse.

Durch Reduction des Nitrokörpers erhielt ich zwar basische Körper, aber nur in äufserst kleiner Menge, denn bei jedem Destillationsversuche entstand jenes oben genannte empyreumatische Oel und ein schwarzer Rückstand.

Ueber Kohlenoxydkalium und die aus demselben darstellbaren Säuren;

von Prof. Dr. *Jos. Ud. Lerch* *).

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Verbindung des Kohlenoxyds mit dem Kalium, welche zuerst durch Liebig **) dargestellt, und von Brodie ***) auf die quantitativen Verhältnisse untersucht wurde. Wie bekannt, gewinnt man diese Verbindung auch im unreinen Zustande als Nebenproduct bei der Kaliumbereitung. Arbeiten über denselben Gegenstand sind von L. Gmelin †), Liebig, Heller ††), Werner †††) und in neuester Zeit von Brodie und Will *) geliefert worden.

Meine Untersuchungen begann ich schon vor vielen Jahren, und obwohl ich Manches noch weiter auszuführen wünschte, so veranlassen mich doch die veröffentlichten Arbeiten Brodie's und Will's, meine bisherigen Studien bekannt zu geben.

Das Kohlenoxydkalium.

Ich verwendete zu meinen Versuchen das bei der Kaliumbereitung gewonnene Nebenproduct, welches sich von

---

*) Aus den Sitzungsber. der k. Academie der Wissensch., mathem. naturw. Cl. XLV. Bd. zweite Abtheil., im Auszug vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen XI, 182.

***) Ebendaselbst CXIII, 358.

†) Handb. der Chemie V, 478 (vierte Aufl.).

††) Ueber Rhodizonsäure und Krokonsäure, Prag 1837.

†††) Journal für pract. Chemie 1838, I. Bd.

*) Diese Annalen CXVIII, 187.

dem auf directem Wege bei genauestem Abschlufs feuchter Luft bereiteten Präparate durchaus nicht unterscheidet. Beide stellen im reinen Zustande ein sehr feines, amorphes, schwarzes Pulver dar, welches sich im trockenen Steinöl bei Luft- und Wasserabschlufs nicht verändert. Auch in trockener Luft verändert sich die im Vacuum getrocknete Masse nicht. In feuchter Luft zieht sie dagegen mit grofser Begierde Wasser an, unter Wärmeentwickelung, die sich bis zur Entzündung steigert. Wirkt Wasser langsamer und auf geringere Mengen der Substanz ein, so ist die Erhitzung nicht so bedeutend; die Masse färbt sich hierbei kirschroth, wird feucht und zerfliefst theilweise. Bei längerer Einwirkung geht die rothe Farbe in eine gelbe über.

In trockenem Sauerstoffgase verändert sich die Masse nicht; bei Gegenwart von Wasser tritt jedoch Erhitzung und rasche Absorption des Gases ein.

Bringt man bei Luftabschlufs die Masse mit Wasser allein in Berührung, so tritt eine Gasentwickelung auf.

Aehnlich wie Wasser wirken Aether und Weingeist, und die Substanz hinterbleibt als schwarze, schmierige Masse, welche sich an der Luft granatroth färbt und sodann in Wasser ohne Gasentwickelung zu einer rothgelben, sich allmälig entfärbenden Flüssigkeit löst.

Aus diesen Vorversuchen ergab sich, dafs das sogenannte Kohlenoxydkalium ein leicht veränderlicher Körper ist, dessen Veränderlichkeit auf Oxydation beruht, welche durch Wasser eingeleitet und durch den Sauerstoff der Luft fortgesetzt und zu Ende geführt wird. Hieraus folgte ferner, dafs die Zusammensetzung der Verbindung, je nach Dauer und Intensität der Oxydation, auch eine verschiedene sein müsse, und dafs die Kohlenoxydgruppe, welche ursprünglich an das Kalium gebunden war, je nach dem Grade der erfolgten Oxydation

andere Eigenschaften haben, daher mehrere von einander verschiedene Körper darstellen dürfte.

Mir gelang es denn auch, aus der schwarzen Masse aufser der Oxalsäure und mit Einschlufs der von Gmelin zuerst entdeckten Krokonsäure drei Reihen von Säuren abzuscheiden, welche unter einander und mit der ursprünglichen Substanz, dem Kohlenoxydkalium, in genetischem Zusammenhange stehen.

Wie bereits erwähnt, begleitet eine Farbenveränderung die fortschreitende Oxydation der schwarzen Masse, so dafs diese grau, schwarz, grün, roth oder endlich gelb gefärbt erscheint. Mit dem Auftreten der gelben Farbe hat die Umänderung ihr Ende erreicht und es läfst sich in diesem Stadium nur Krokonsäure und Oxalsäure darstellen.

Aus der vollkommen intacten, grau oder schwarz gefärbten Masse, also aus dem reinen Kohlenoxydkalium, dessen Zusammensetzung nach Brodie = $\mathrm{C_nO_nK_n}$ ist, und welche somit auch als $\mathrm{C_{10}O_{10}K_{10}}$ angenommen werden kann, habe ich durch Zersetzung mit Salzsäure eine in weifsen Nadeln krystallisirende Säure abgeschieden, deren procentische Zusammensetzung sich durch $\mathrm{C_nO_nH_n}$, also durch $\mathrm{C_{10}O_{10}H_{10}}$ ausdrücken läfst. Sie ist somit analog der Kohlenoxydkaliumverbindung, aus der sie abgeschieden wurde, zusammengesetzt; ich nenne sie : Trihydrocarboxylsäure.

Aus einer Masse, welche vor ihrer Verarbeitung auf Säuren mit Alkohol behandelt wurde, also nicht mehr intact, jedoch noch vollkommen schwarz war, erhielt ich die vorgenannte Säure nicht mehr, sondern eine andere, in schwarzen Nadeln krystallisirende, von der Zusammensetzung $\mathrm{C_5O_5H_4}$ oder $\mathrm{C_{10}O_{10}H_8}$. Diese will ich Bihydrocarboxylsäure nennen.

Ist jedoch die Masse vor oder nach der Behandlung mit Weingeist mit Luft in Contact gekommen und bereits etwas verändert, dann krystallisiren nach der Zersetzung mit Salz-

säure mehr oder weniger dunkel granatrothe, fast schwarze Nadeln einer Säure, die ihrer Zusammensetzung nach, = $C_{10}O_{10}H_6$, als Hydrocarboxylsäure bezeichnet werden mufs. — Ist endlich die Masse durch Einwirkung der Luft vollends roth geworden, dann läfst sich weder die eine noch die andere der vorangeführten Säuren mehr daraus abscheiden. Das Kalisalz, aus dem die rothe Masse nun besteht, und aus welchem ein anderes, schön krystallisirendes erhalten werden kann, hat eine Zusammensetzung, welcher eine Säure = $C_{10}O_{10}H_4$ entspricht.

Diese, der ich den Namen „Carboxylsäure" beilegen will, kenne ich im freien Zustande nicht; dagegen führten die Kalisalze zu der Formel $C_{10}O_{10}HK_3$ und $C_{10}O_{10}K_4$.

Sucht man nun diese Säure aus den genannten Salzen abzuscheiden, so erhält man eine in langen ungefärbten Prismen schön krystallisirte Säure. Ihre Zusammensetzung entspricht nicht mehr jener der Kaliumverbindung, woraus sie erhalten wurde, sondern führt zu der Formel $C_5O_6H_4$; sie entsteht aus der Carboxylsäure einfach durch Aufnahme der Elemente des Wassers und Spaltung des Moleculs., nach der Gleichung :

$$C_{10}O_{10}H_4 + 2\,H_2O = 2\,(C_5O_6H_4).$$

Die Säure stellt nun die Rhodizonsäure dar, deren Salze, von Will untersucht, zu derselben Formel führten.

Die schwarze Masse wird also in Folge der Einwirkung feuchter Luft nach und nach in die Kaliumverbindungen der genannten Säuren, denen noch die bekannte Krokonsäure anzureihen ist, umgewandelt. Diese Umwandlung beruht auf der Oxydation des Kaliums. Bei dem Uebergange des einen Salzes in das andere treten unter Aufnahme von je ein O jedesmal 2 Atome Kalium als K_2O aus der Verbindung, und es entstehen aus der ursprünglichen schwarzen Masse = $C_{10}O_{10}K_{10}$ die Verbindungen :

$$C_{10}O_{10}K_{10} + O = C_{10}O_{10}K_8, K_2O$$
$$C_{10}O_{10}K_8 + O = C_{10}O_{10}K_6, K_2O$$
$$C_{10}O_{10}K_6 + O = C_{10}O_{10}K_4, K_2O.$$

Das Kohlenoxydkalium geht also durch Oxydation endlich in $C_{10}O_{10}K_4$ = carboxylsaures Kali über.

Damit hört wohl die directe Oxydation auf, aber nicht eine weitere Veränderung der Kaliumverbindung. Es treten nun Spaltungen des Moleculs ein, und diefs findet entweder ohne, oder unter Aufnahme der Elemente des Wassers statt. Im ersteren Falle spaltet sich das Molecul carboxylsaures Kali in zwei Mol. krokonsaures Kali :

$$C_{10}O_{10}K_4 = 2\,(C_5O_5K_2);$$

im letzteren Falle bildet sich bei geeigneter Behandlung mit Wasser :

$$C_{10}O_{10}K_4 + 2\,H_2O = 2\,(C_5H_2K_2O_6)$$

rhodizonsaures Kali, welches jedoch unter Umständen wieder in krokonsaures Kali übergehen kann. Das Endproduct der Umwandlung der schwarzen Masse ist also entweder das rhodizonsaure oder das krokonsaure Kali, und die intermediären Producte bilden die Kaliumverbindungen der vorangeführten vier Carboxylsäuren.

Aus dem Vorangehenden ergiebt sich, dafs die schwarze Masse, wenn sie nicht gleich nach ihrer Gewinnung verarbeitet wird, und bei längerer Aufbewahrung mit Luft und Wasser mehr o. weniger in Berührung kommt, aus einem Gemenge der verschiedenen Kaliumverbindungen bestehen wird, und dafs sodann aus derselben stets ein Gemenge der oben benannten Säuren erhalten werden mufs. Diefs erklärt auch die Thatsache, warum die Chemiker, welche sich mit der Darstellung der Rhodizonsäure beschäftigten, so verschieden aussehende Rhodizonsäuren gesehen haben wollten.

1. *Trihydrocarboxylsäure.*

Die Trihydrocarboxylsäure entsteht aus der Bihydrocarb-

oxylsäure durch Einwirkung reducirender Körper, z. B. Zink mit Schwefelsäure, Jod- oder Schwefelwasserstoff. Sie läfst sich ferner durch Salzsäure unmittelbar aus der ursprünglichen schwarzen Masse abscheiden, vorausgesetzt, dafs dieselbe noch vollkommen intact, also frisch und vor feuchter Luft gesichert war. Alle Darstellungsmethoden müssen bei möglichstem Luftabschlufs vorgenommen werden.

Die Säure bildet im reinen Zustande weifse, seideglänzende Nadeln, die im feuchten Zustande schnell gefärbt und endlich in Bihydrocarboxylsäure übergeführt werden. Dasselbe geschieht durch Trocknen bei 100° C.; höher erhitzt verbrennen sie ohne Rückstand. Ammoniakdämpfe färben sie roth. In Wasser ist die Säure viel leichter löslich als in Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer, sind ungefärbt, gehen aber beim Stehen an der Luft, indem sie sich roth färben, in Bihydrocarboxylsäure über. Dasselbe findet statt bei Einwirkung anderer oxydirender Substanzen. Werden Krystalle der Säure mit Salpetersäure übergossen, so entsteht unter Entwickung von Stickoxyd die später zu besprechende Oxycarboxylsäure. Die Analysen führten zu folgender Formel:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_2	24	41,38	41,03	41,33
H_2	2	3,45	3,42	3,78
O_2	32	55,17	—	—
	58	100,00.		

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säure mit jener des Kohlenoxydkaliums, welche Brodie durch directe Versuche $= C_nO_nK_n$ oder auch $C_2O_2K_2$ ermittelt hat, so ergiebt sich, dafs sie der Kohlenoxydkaliumverbindung Brodie's vollkommen entspricht. In der Säure findet sich das Kalium des Kohlenoxydkaliums durch Wasserstoff ersetzt, und da dieselbe aus dem Kohlenoxydkalium einfach durch

Zerlegung mit Salzsäure erhalten wurde, so sollte die schwarze Masse auch als die Kaliumverbindung dieser Säure angesehen werden können. Diefs ist jedoch nicht der Fall. Wenn es mir auch nicht gelungen ist, zur Analyse geeignete Salze der Trihydrocarboxylsäure darzustellen, so werden wir doch sehen, dafs nicht aller Wasserstoff derselben, wie nach dem Obenerwähnten zu schliefsen wäre, durch Metalle ersetzbar ist; dafs daher keine Verbindungen der Säure existiren, daher auch nicht dargestellt werden können, welche der Zusammensetzung nach der ursprünglichen Kaliumverbindung in der schwarzen Masse entsprechen. Da mir die Darstellung reiner unveränderter Salze nicht gelang, so war ich auch nicht in der Lage, das Molecul der Säure durch den Versuch zu bestimmen. Es könnte also der Analyse zufolge eben so gut $C_2O_2H_2$ wie ein Multiplum dieses Verhältnisses sein. Aus der Untersuchung der später anzuführenden Säuren, in deren Molecul C_{10} enthalten sind, und deren Ausgangspunkt die Trihydrocarboxylsäure ist, läfst sich jedoch schliefsen, dafs in derselben auch nicht weniger als C_{10} enthalten sein werden, dafs daher das Molecul der Säure durch $C_{10}O_{10}H_{10}$ ausgedrückt werden müsse.

Es wird sich aus dem Folgenden ergeben, dafs diese Annahme die richtige ist, und dafs die rationelle Formel der Trihydrocarboxylsäure $= C_{10}H_{10}O_{10}$ typisch durch $\left.\begin{matrix} H_3C_{10}O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ ausgedrückt werden müsse, welcher typische Ausdruck eine Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffatome anzeigt.

Die Gründe für diese Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffatome, welche auch auf eine Ungleichwerthigkeit der Kaliumatome in der schwarzen Masse hindeutet, sind übersichtlich folgende.

Von den 10 At. Wasserstoff der Säure werden durch verschiedene Anlässe 6 At., ein Molecul nach dem andern,

leicht oxydirt und eliminirt; die übrigen 4 H lassen sich dagegen eben so leicht auf gewöhnlichem Wege durch Metalle ersetzen. Die 6 H müssen also, gegenüber den übrigen 4 H, sich an einem anderen Platze an einer leicht angreifbaren Stelle des Säuremoleculs befinden. Wenn sie auch einmal durch Kalium ersetzt waren, so dürfen sie doch nicht als sogenannter basischer, durch Metalle ersetzbarer Wasserstoff betrachtet werden und müssen sich offenbar im Säureradicale befinden. Treten nun 2 H oder 4 H oder endlich alle 6 H aus dem Säuremolecul, so mufs jedesmal ein anderes Radical entstehen, daher auch die Säure in eine andere umgewandelt werden. Und so verhält es sich auch in der That.

Aus der Trihydrocarboxylsäure = $\left.\begin{matrix}H_3C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ *) wird nämlich durch Oxydation von 1 H, 2 H, 3 H nach und nach die

Bihydrocarboxylsäure :	$\left.\begin{matrix}H_2C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$
Hydrocarboxylsäure :	$\left.\begin{matrix}HC_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$
Carboxylsäure :	$\left.\begin{matrix}C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$.

Letztere enthält nur mehr den basischen, durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff.

Ein ähnlicher Vorgang scheint bei dem Kohlenoxydkalium ($C_{10}\Theta_{10}K_{10}$) stattzufinden. Auch hier sind die Kaliumatome nicht gleichwerthig. Die rothen und gelben Verbindungen, welche sich bei der durch Feuchtigkeit eingeleiteten Zersetzung bilden, enthalten den C und Θ noch in demselben Verhältnisse, wie er sich in der schwarzen Masse findet; der Kaliumgehalt dagegen hat sich geändert, ist allmälig

*) Ich führe den Wasserstoff am ersten Platze und als Molecul blofs defshalb an, um den Zusammenhang unter den einzelnen Säuren anschaulicher zu machen.

geringer geworden und beträgt endlich nur nahe 4 At. Die übrigen 6 Atome sind durch Oxydation ausgetreten.

Drückt man die Zusammensetzung der schwarzen Masse, ähnlich wie bei der Säure, typisch durch $\left.\begin{matrix} K_8C_{10}O_6 \\ K_4 \end{matrix}\right\} O_4$ aus, so lassen sich die auffallenden Erscheinungen, welche man an derselben wahrnimmt, genügend erklären. Wir hätten hier ein Beispiel von einem metallhaltigen Säureradical, in welchem das Metall die Stelle des H vertritt; diesem entspäche dann eine kaliumhaltige Säure, Kaliumcarboxylsäure, und die schwarze Masse müſste, als das Kalisalz derselben, Kaliumcarboxylkalium genannt werden.

Die Trihydrocarboxylsäure giebt mit allen Basen Salze. Mit den Alkalien entstehen leicht lösliche, ungefärbte und krystallisirbare, mit den anderen Metallen schwer- oder unlösliche Verbindungen. Bei Luftzutritt werden sie sogleich oder in kurzer Zeit zersetzt, wobei sie sich schwarz oder roth färben und die Verbindungen der Bihydrocarboxylsäure oder Carboxylsäure darstellen, wie weiter unten gezeigt werden wird.

2. *Bihydrocarboxylsäure.*

Durch Zersetzung der von Steinöl und metallischem Kalium befreiten und mit Alkohol gereinigten, jedoch schwarz gefärbten Masse mit salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Weingeist erhält man bei Luftzutritt eine roth gefärbte Flüssigkeit, aus welcher beim Abdampfen schwarze Krystalle der Bihydrocarboxylsäure herausfallen.

Die Säure bildet rein schwarze, metallglänzende, hemiorthotype Krystalle, welche häufig büschelförmig zusammenhängen. Die dünneren durchsichtigen Krystalle sind holzgelb gefärbt und zeigen Trichroismus. Die Säure ist luftbeständig und verändert sich, vor Ammoniakeinwirkung geschützt, selbst

nach Jahren nicht. Eben so wenig verändert sich dieselbe durch Trocknen bei 100° C. Am Platinbleche erhitzt wird sie grau und verbrennt ohne Rückstand.

Die Säure ist in Aether schwer-, in Alkohol, Weingeist und Wasser, besonders in heifsem, leicht löslich. Ihre Lösungen sind roth und zeigen im verdünnten Zustande schwachen Dichroismus, indem sie im auffallenden Lichte roth, im reflectirten violett erscheinen.

Durch reducirende Körper wird sie in Trihydrocarboxylsäure übergeführt. Oxydationsmittel, wie Chlor, Salpetersäure, wirken heftig ein und bilden die später zu besprechende Oxycarboxylsäure.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$Є_{10}$	120	41,66	41,56	41,78	41,14	41,88
H_8	8	2,78	2,97	2,75	2,69	2,99
$Θ_{10}$	160	55,56	—	—	—	—
	288	100,00.				

Die Bihydrocarboxylsäure geht mit Basen in Verbindung; die Salze sind jedoch eben so leicht zersetzbar wie die der Trihydrocarboxylsäure und können nur bei Luftabschlufs im reinen Zustande dargestellt werden. Die Salze der Alkalien sind von schwarzer Farbe, in Wasser löslich und krystallisirbar. Mit anderen Metallen entstehen blau und roth gefärbte Niederschläge.

Die Verbindungen, welche ich anfänglich auf gewöhnliche Weise, also bei Luftzutritt dargestellt hatte, gaben bei der Analyse Resultate, die auf Salze hinwiesen, welche nicht mehr der Bihydrocarboxylsäure, sondern der Carboxylsäure und Rhodizonsäure angehörten. Ich erhielt auf diese Weise zwei Bleisalze, ein rothes und ein blaues, welche zu den Formeln $Є_{10}H_8Pb_7Θ_{18}$ und $Є_{10}H_4Pb_6Θ_{13}$ führten. Das erste

ist somit als neutrales $= C_5HPb_3O_6 + H_2O$ und das zweite als basisches $= C_5HPb_3O_6 + \left.\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right\}O$ rhodizonsaures Bleioxyd anzusehen.

Von Barytsalzen habe ich gleichfalls zwei auf gewöhnliche Weise dargestellt. Das eine, von dunkelrother Farbe, gab die Zusammensetzung $C_5H_2Ba_2O_6 + H_2O$, und das zweite, carminrothe, eine Doppelverbindung mit Chlorbaryum, führte zur Formel $C_5H_2Ba_2O_6 + BaCl + H_2O$. Beide sind somit ebenfalls rhodizonsaure Salze.

Mit Kali bekam ich drei Salze :

1) ein schwarzes, welches an der Luft roth geworden war und in diesem veränderten Zustande untersucht wurde. Es enthielt 36,55 Kalium, und diefs entspräche einer Formel $= C_{10}K_4O_{10}$, welche 35,90 Kalium fordert;

2) ein grünes krystallisirtes Salz, dessen Untersuchung zur Formel $= C_{10}HK_3O_{10}$ führte;

3) ein rothes saures Salz $= C_{10}H_4K_2O_{10}$. Alle diese Kaliverbindungen sind Salze der später anzuführenden Carboxylsäure.

Durch die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufmerksam gemacht, stellte ich nun ein Kalisalz bei Luftabschlufs dar, brachte es jedoch trotz aller Vorsicht nicht ganz unverändert auf die Wage. Wegen Mangel an Substanz konnte nur der Gehalt an Kali bestimmt werden, welcher 36,44 pC. betrug. Die Formel für das unveränderte bihydrocarboxylsaure Kali $= C_{10}H_2K_4O_{10}$ erfordert 35,57 K.

Aehnliche Verhältnisse fand ich bei den Salzen der Trihydrocarboxylsäure. Das Bleisalz derselben führte zur Formel $C_{10}H_4Pb_8O_{12}$ und ist daher als ein basisches Salz der Bihydrocarboxylsäure zu betrachten $= C_{10}H_4Pb_4O_{10} + 2\,Pb_2O$. Ein krystallisirtes Ammoniaksalz, welches auf ähnliche Weise dargestellt wurde, entsprach der Formel $C_{10}H_{18}N_3O_{10}$, gehört

daher zu dem vorangeführten grün krystallisirten Kalisalze der Carboxylsäure.

Alle diese Salze entstanden aus den genannten Säuren durch Zutritt von 1 Θ oder 2 Θ, und bei der Bildung der carboxylsauren Salze unter gleichzeitigem Austritt von äquivalenten Wassermengen.

3. *Hydrocarboxylsäure.*

Ich erhielt diese Säure zufällig bei Gelegenheit der Darstellung der Bihydrocarboxylsäure aus einer schwarzen Masse, welche schon zum Theil verändert war, durch Auskrystallisiren aus weingeistiger Lösung. Sie stellt lange, rothbraun bis schwarzbraun gefärbte Nadeln dar, welche das Licht schwach grün und violett brechen. In Alkohol ist die Säure löslich. Mit Wasser zusammengebracht wird sie augenblicklich zersetzt und zerfällt in Bihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure, nach der Gleichung:

$$2\,(\Theta_{10}H_6\Theta_{10}) + 2\,H_2\Theta = \Theta_{10}H_8\Theta_{10} + 2\,(\Theta_5H_4\Theta_6).$$

Die Analyse der Säure ergab:

	berechnet		gefunden
Θ_{10}	120	41,96	42,13
H_6	6	2,10	2,44
Θ_{10}	160	55,94	—
	286	100,00.	

Wegen Mangel an Material konnte ich keine weiteren Versuche machen und mufste auch auf die Darstellung der Salze verzichten.

4. *Carboxylsäure.*

Die Carboxylsäure kenne ich nicht im freien Zustande, sondern nur einige ihrer Salze. Diese bilden sich, wie bereits voran gezeigt wurde, aus den Verbindungen der Bihydro-, Trihydro- und Hydrocarboxylsäure durch Oxydation

des Wasserstoffs, welcher als Wasser austritt. Die neutralen Salze sind wasserstofffrei. Aus den Salzen ergiebt sich die Zusammensetzung der reinen Säure als $C_{10}H_4O_{10}$.

Durch Zersetzung der Salze mit Säuren wird statt der Carboxylsäure Rhodizonsäure abgeschieden, nach der Gleichung :

$$C_{10}H_4O_{10} + 2\,H_2O = 2\,(C_5H_4O_6).$$

5. *Rhodizonsäure.*

Diese entsteht, wie oben gezeigt wurde, aus der Carboxylsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers und gleichzeitiger Spaltung des Moleculs.

Sie bildet durchsichtige, ungefärbte, harte, oft sehr lange rhombische Prismen. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich. Die ungefärbte wässerige Lösung reagirt sauer, färbt sich beim Erwärmen nach und nach gelb, in der Kochhitze morgenroth und wird beim Abkühlen wieder farblos. Die weingeistige Lösung theilt diese Eigenschaft nur in geringem Grade. Beim Trocknen bei 100° C. verlieren die Krystalle Wasser und werden schwarz; höher erhitzt blähen sie sich auf und hinterlassen eine poröse Kohle, unter Bildung einer kleinen Menge Sublimats, welches stark sauer reagirt. An der Luft werden die Krystalle nach und nach gelb, dann braunroth vom Ammoniak der Luft. Die Analysen gaben folgendes Resultat :

a. *im Vacuum getrocknete Säure :*

	berechnet		gefunden
C_5	60	33,70	33,17
H_6	6	3,37	3,21
O_7	112	62,93	—
	178	100,00	

b. *bei 100° C. getrocknete Säure :*

	berechnet		gefunden
C_5	60	37,50	37,38
H_4	4	2,50	2,76
O_6	96	60,00	—
	160	100,00.	

Die ungefärbte Säure unterscheidet sich also von der bei 100⁰ C. getrockneten, schwarzen, durch den Wassergehalt. Ihre Formeln sind :

$$\left.\begin{matrix}Ɵ_5HΘ_3\\ H_3\end{matrix}\right\}Θ_3 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}Ɵ_5HΘ_3\\ H_3\end{matrix}\right\}Θ_3 + H_2Θ.$$

Die Salze der Rhodizonsäure sind roth gefärbt und entstehen aus den carboxylsauren Verbindungen durch Aufnahme der Elemente des Wassers und aus den hydro-, bihydro- und trihydrocarboxylsauren Salzen auf dieselbe Weise, unter gleichzeitiger Oxydation des radicalen Wasserstoffes der Säuren und Spaltung des Moleculs.

Sie entstehen aus den genannten Salzen auch überall da, wo diese mit Luft und Wasser in Berührung kommen; auf gleiche Weise bilden sie sich aus der ursprünglichen schwarzen Masse, dem Kaliumcarboxylkalium.

Das Kalisalz stellt ein schwerlösliches, cochenillrothes Pulver dar, welches sich bei der Behandlung der Kalisalze der erwähnten Säuren sowie der schwarzen Masse mit Wasser abscheidet. In alkalischen Lösungen zersetzt es sich in krokonsaures Kali, neben welchem nachweisbare Mengen von oxalsaurem Kali auftreten. Ich hatte zu wenig Material, um ein zur Analyse geeignetes reines Präparat darstellen zu können.

Das Silbersalz ist ein dunkelrother krystallinischer Niederschlag.

Ein mit der Säure und Bleizucker bereitetes dunkelrothes Bleisalz gab bei der Analyse folgendes Resultat :

	berechnet		gefunden
$Ɵ_5$	60,0	8,47	8,44
H_3	3,0	0,42	0,36
Pb_5	517,5	73,05	73,01
$Θ_8$	128,0	18,06	—
	708,5	100,00.	

Danach wäre das Salz ein basisches und müfste ausgedrückt werden durch :

$$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_3 \quad + \quad 2\left(\left.\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right\}O\right).$$

6. *Oxycarboxylsäure.*

Sie entsteht bei der Behandlung der Trihydro-, Bihydro- und Carboxylsäure mit Oxydationsmitteln, wie Chlor oder Salpetersäure.

Die Krystalle sind ungefärbt, durchsichtig, hart und bestehen aus schiefen rhombischen Prismen. In ammoniakfreier Luft bleiben sie unverändert. Bei 100° C. wird die Säure zersetzt, braunroth, löst sich dann im Wasser zu einer kirschrothen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen Krystalle von Bihydrocarboxylsäure giebt. Höher erhitzt verbrennen die Krystalle ohne Rückstand.

Die Säure ist in Alkohol und Aether gar nicht, im kalten Wasser sehr schwer löslich; in verdünnter Salpetersäure löst sie sich leicht.

Beim Behandeln mit warmem Wasser wird sie in ähnlicher Weise zersetzt, wie beim Erhitzen auf 100° C. Hierbei tritt eine Gasentwickelung auf und das entweichende Gas kann nach Vergleichung der Formeln der Oxycarboxylsäure und Bihydrocarboxylsäure nur Sauerstoff sein.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	23,34	23,19	23,44	22,91	23,33
H_{26}	26	5,06	5,01	5,17	5,28	5,55
O_{23}	368	71,60	—	—	—	—
	514	100,00.				

Die gefundene Formel ist nur eine empirische; ich kann keine Analyse von Verbindungen zu ihrer Bestätigung an-

führen. Die Umsetzung der Säure in die Bihydrocarboxylsäure berechtigt jedoch zu der Annahme von C_{10} in dem Molecul der Säure. Ihre Bildung und Zersetzung wird durch folgende Formel versinnlicht :

$$C_{10}H_8O_{10} + 4\,O + 9\,H_2O = C_{10}H_{26}O_{23} \text{ und}$$
$$C_{10}H_{26}O_{23} - 4\,O - 9\,H_2O = C_{10}H_8O_{10}.$$

Es gelang mir nicht, Salze der Oxycarboxylsäure darzustellen, indem dieselbe sowohl beim Erwärmen wie beim Behandeln mit Basen in Bihydrocarboxylsäure übergeht.

7. *Krokonsäure.*

Die Krokonsäure ist ein Zersetzungsproduct der carboxylsauren und rhodizonsauren Verbindungen. Sie entsteht einfach durch Spaltung des Moleculs der Carboxylsäure, oder durch Austritt der Elemente des Wassers aus der Rhodizonsäure. Die Umwandlung der Verbindungen in Krokonate geht bei Luftzutritt und im Beisein von Alkalien rasch vor sich. Als Nebenproducte treten in der Regel kleine Mengen von Oxalsäure und eine braune Substanz auf, welche von einer nebenhergehenden Oxydation der Krokonsäure stammen.

Gleich im Beginne der Untersuchung der Carboxylsäure entstand die Frage, ob die Krokonsäure, das nie fehlende Zersetzungsproduct der Carboxylsäureverbindungen, Wasserstoff enthalte oder nicht. Eine defshalb angestellte Analyse des krokonsauren Silberoxydes ergab :

	berechnet		gefunden
C_5	60	16,85	16,82
Ag_2	216	60,68	60,57
O_5	80	22,47	—
	356	100,00.	

Die Krokonsäure wurde somit wasserstofffrei gefunden. Sie mufs mit der Carboxylsäure eine gleiche procentische

Zusammensetzung haben. Ihr Molecul $C_5H_2O_5$ ist jedoch halb so grofs als jenes der Carboxylsäure = $C_{10}H_4O_{10}$, und die Säuren sind daher polymer.

Da die Krokonsäure gleichsam $^1/_2$ Molecul der Carboxylsäure ist und 1 Mol. Carboxylsäure bei ihrer Umsetzung sich nur in Krokonsäure umwandelt, sich also in 2 Mol. Krokonsäure spaltet, so kann die Carboxylsäure auch aus 2 Moleculen Krokonsäure bestehend gedacht werden. Es lag somit die Frage nahe, ob die Eigenthümlichkeiten, durch welche sich die Carboxylsäure so ganz besonders auszeichnet, auch ihrem Spaltungsproducte, der Krokonsäure, zukommen. Es wurde gezeigt, dafs sich die Carboxylsäure hydrüren und oxydiren lasse, und dafs aus ihr die Hydrocarboxyl- und Oxycarboxylsäure entstehe. Es war also die Frage, ob auch die Krokonsäure in Hydro- und Oxykrokonsäure umgewandelt werden könne. Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche haben diese Frage bejaht.

8. *Hydrokrokonsäure.*

Ich erhielt dieselbe durch Behandlung des krokonsauren Kali's mit Jodwasserstoff in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade. Nach Beendigung der Reaction wurde die in der Röhre enthaltene braune Flüssigkeit in eine alkoholische Aetzkalilösung gegossen, wobei sich ein schmutzigrother Niederschlag abschied, das hydrokrokonsaure Kali. Es wurde gewaschen, in heifsem Wasser gelöst und gab im Vacuum kermesrothe Nadeln, welche das Licht blau und violett reflectiren.

Das Kalisalz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die Lösung ist blutroth; sie zersetzt sich beim Stehen an der Luft, indem sie blasser wird und aus derselben krokonsaures Kali und eine kleine Menge von oxalsaurem

Kali herauskrystallisirt. Im Beisein von Alkalien geht die Zersetzung sehr rasch vor sich.

Durch Zersetzung des Kalisalzes mit einer Säure und Ausziehen mit Aetherweingeist erhält man eine gelb gefärbte Lösung von Hydrokrokonsäure, welche beim Verdunsten als gelbbrauner klebriger Rückstand verbleibt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und reagirt stark sauer. Ihre weiteren Eigenschaften konnte ich wegen Mangels an Material nicht studiren; doch dürften sie jenen der Bihydrocarboxylsäure ähnlich sein.

Die Salze der Hydrokrokonsäure sind alle mehr oder weniger roth gefärbt. Im Beisein von Alkalien werden sie bald in Krokonate zerlegt. Die Salze der Alkalien sind alle in Wasser leicht löslich. Das Kalisalz gab folgende Formel :

	berechnet		gefunden
C_5	60,0	27,22	27,02
H_2	2,0	0,91	1,13
K_2	78,4	35,57	35,16
O_5	80,0	36,30	—
	220,4	100,00.	

Das Barytsalz stellt einen schön päonienrothen krystallinischen Niederschlag dar, der in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Salzsäure leicht löslich ist. Beim Erwärmen fallen Krystalle von krokonsaurem Baryt heraus.

Analyse :

	berechnet		gefunden
C_5	60	21,51	21,25
H_2	2	0,72	0,76
Ba_2	137	49,10	48,40
O_5	80	28,67	—
	279	100,00.	

Das Bleisalz ist ebenfalls ein rother Niederschlag.

0,3048 Grm. Bleisalz gaben 0,263 Grm. schwefelsaures Blei = 58,95 Pb. Die Formel $C_5H_2Pb_2O_5$ fordert 59,31 pC. Blei und es

wäre somit das Bleisalz wie das Kali- und Barytsalz zusammengesetzt.

Aus der Untersuchung der vorstehenden Salze ergiebt sich die Zusammensetzung der Säure $= C_5H_4O_5$. Sie ist von der Krokonsäure nur durch 1 Mol. H verschieden und daher als eine hydrürte Krokonsäure zu betrachten. Der addirte Wasserstoff zeigt ein ähnliches Verhalten wie jener der Hydrocarboxylsäuren; er mufs daher in der Säure auch auf gleiche Weise gebunden sein und dieselbe Stellung im Molecul einnehmen, wie in den Hydrocarboxylsäuren. Er ist eben so beweglich und oxydirt sich gleich leicht bei Luftzutritt im Beisein von Kali, wodurch die Säure wieder in Krokonsäure übergeht. Die Säure ist daher gleich den Hydrocarboxylsäuren typisch auszudrücken durch $\left.\begin{matrix} HC_5O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$.

Von der Bihydrocarboxylsäure unterscheidet sie sich dadurch, dafs das Molecul der ersteren doppelt so grofs ist, und es ist denkbar, dafs sich die ihr polymere Bihydrocarboxylsäure unter Umständen geradezu in Hydrokrokonsäure spalten könne :

$$\left.\begin{matrix} H_2C_{10}O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 = 2\left(\left.\begin{matrix} HC_5O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2\right)$$

in gleicher Weise, wie die Carboxylsäure in 2 Mol. Krokonsäure zerfällt. Diese Betrachtung führte mich auf die Vermuthung der möglichen Existenz einer auch hydrürten Rhodizonsäure, und ich erhielt im Laufe der Untersuchung Säuren, deren Zusammensetzung mit jener der Hydrorhodizonsäure übereinstimmte, nämlich zu der Formel $C_5H_6O_6$ führte und für diese Ansicht sprach. Wie aus der Carboxylsäure einmal Krokonsäure, das andere Mal Rhodizonsäure entsteht; ebenso kann sich aus der Bihydrocarboxylsäure einmal die Hydrokrokonsäure, das andere Mal die Hydrorhodizonsäure bilden.

9. *Hydrothiokrokonsäure.*

Behandelt man die Krokonsäure statt mit Jodwasserstoff mit Schwefelwasserstoff, so wird ebenfalls unter Fällung von Schwefel Wasserstoff aufgenommen, nebenbei aber noch der Sauerstoff der Säure durch Schwefel substituirt.

Die Hydrothiokrokonsäure stellt im trockenen Zustande eine rothgelbe gummiartige Masse dar, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löst. Die Lösungen sind rothgelb und reagiren stark sauer. Mit Alkalien bilden sich leicht lösliche, in granatrothen Nadeln krystallisirende Salze; mit anderen Metallen entstehen roth gefärbte Niederschläge. Das Silbersalz ist wegen schneller Bildung von Schwefelsilber nicht darstellbar. Bei der Behandlung mit Aetzalkalien wird den Salzen der Schwefel leicht entzogen, wobei sie sich schnell in Krokonate umsetzen. Eben so wenig lassen sie sich ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Bei der Analyse des Bleisalzes erhielt ich folgende Resultate:

	berechnet		gefunden
C_5	60	16,44	16,54
H_2	2	0,55	0,78
Pb_2	207	56,71	57,30
S	32	8,77	8,31
O_4	64	17,53	—
	365	100,00.	

Dasselbe mufs consequent der Hydrokrokonsäure, von der sich die Hydrothiokrokonsäure in der Stellung der Atome typisch nicht unterscheidet, daher geschrieben werden $\left.\begin{matrix} HC_5O_3 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ S \end{matrix}$.

Mit der Säure habe ich ferner ein saures, orange gefärbtes Barytsalz dargestellt.

0,3688 Grm. dieses Salzes gaben 0,189 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 30,11 pC. Baryum. Die ihm zukommende Formel = $C_5H_3BaSO_4$ fordert denselben Procentgehalt.

Hieraus ergiebt sich die Formel der Hydrothiokrokonsäure : $\left.\begin{matrix} H\Theta_5\Theta_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ \Theta \end{matrix}$.

10. *Oxykrokonsäure* (Will's Leuconsäure). *)

Diese Säure, mit deren Untersuchung sich auch bereits Will beschäftigt hat, entsteht ähnlich wie die Oxycarboxylsäure durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf Krokonsäure (krokonsaures Kali).

Sie stellt einen dicken ungefärbten Syrup dar, welcher gummiartig eintrocknet. Bei 100° C. wird sie nicht verändert, bei hoher Temperatur wird sie gelb und zu Krokonsäure umgewandelt. Durch Reductionsmittel geht die Säure auch in Krokonsäure über. Durch Schwefelwasserstoff erhält man unter Fällung von Schwefel Hydrothiokrokonsäure; bei Behandlung mit Zinkmetall entsteht Hydrokrokonsäure, mit Schwefelammon krokonsaures Ammoniak. Sie zeigt bezüglich ihrer Zersetzbarkeit ein ähnliches Verhalten wie die Oxycarboxylsäure.

Mit Basen verbindet sie sich und giebt weifse oder blafsgelbe Salze. Diese sind unbeständig und werden leicht, namentlich im Beisein von Alkalien, wieder in Krokonate umgewandelt.

Nebenbei erhält man, und zwar bei der Zersetzung des oxykrokonsauren Kali's mit Aetzkali, als Producte eines nebenhergehenden Processes geringe Mengen eines schwarzen Salzes, wahrscheinlich bihydrocarboxylsaures Kali, oxalsaures Kali und ein ungefärbtes krystallisirtes Kalisalz.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit erhielt ich bei der Untersuchung der Salze keinerlei übereinstimmende Resultate und führe nur das Bleisalz hier an. Dieses hatte eine gleiche Zusammensetzung, wie sie Will gefunden hat, und zwar

*) Diese Annalen CXVIII, 184.

	berechnet		gefunden
C_5	60,0	11,55	11,38
H_5	5,0	0,96	1,16
Pb_3	310,5	59,77	60,14
Θ_9	144,0	27,72	—
	519,5	100,00.	

Nach der Analyse des Bleisalzes und Will's Untersuchungen käme der Oxykrokonsäure die Zusammensetzung $C_5H_8\Theta_9$ zu. Will hält sie für eine dreibasische Säure. Sie entsteht aus der Krokonsäure, wie bereits Will gezeigt hat, durch Aufnahme von Θ und $3\,H_2\Theta$, also analog wie die Oxycarboxylsäure. Beide Säuren unterscheiden sich von einander nur durch die Elemente von Wasser.

2 Mol. Oxykrokonsäure $= C_{10}H_{16}\Theta_{18}$, entsprechen 1 Mol. Oxycarboxylsäure
$+ \quad H_{10}\Theta_5$
$\overline{C_{10}H_{26}\Theta_{23}}$.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergiebt sich die Existenz dreier kleinen Reihen von Säuren, deren Ausgangspunkt die Verbindung des Kohlenoxyds mit Kalium ist, und zwar: Carboxylsäuren, Krokonsäuren, Rhodizonsäuren, deren Zusammenhang durch folgendes Schema übersichtlich wird.

Aus dem Kohlenoxydkalium $= C_{10}\Theta_{10}K_{10}$, welches als $\left.\begin{matrix}K_6C_{10}\Theta_6\\K_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ betrachtet werden kann, leiten sich ab:

Die Carboxylsäuren:	ihnen entsprechende Krokonsäuren:	und Rhodizonsäuren:
	$\left.\begin{matrix}HC_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\\Theta\end{matrix}$ Hydrothiokrokonsäure	
$\left.\begin{matrix}H_3C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Trihydrocarboxylsäure	$\left.\begin{matrix}HC_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Hydrokrokonsäure	$\left.\begin{matrix}HC_5H\Theta_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$? Hydrorhodizonsäure
$\left.\begin{matrix}H_2C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Bihydrocarboxylsäure	$\left.\begin{matrix}HC_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ Hydrobithiokrokonsäure	
$\left.\begin{matrix}HC_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Hydrocarboxylsäure	—	—
$\left.\begin{matrix}C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Carboxylsäure	$\left.\begin{matrix}C_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Krokonsäure $\left.\begin{matrix}C_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$? Thiokrokonsäure	$\left.\begin{matrix}C_5H\Theta_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Rhodizonsäure.

Hierzu kommen noch die :

$\Theta_{10}H_{26}\Theta_{23}$ Oxycarboxylsäure und $\Theta_5H_8\Theta_9$ Oxykrokonsäure oder Leukonsäure.

Ueber das specifische Gewicht des Eises; nach *L. Dufour*.

Ueber das specifische Gewicht des Eises und die Ausdehnung des Wassers bei dem Gefrieren lagen zahlreiche, keineswegs unter sich genügend übereinstimmende Bestimmungen verschiedener Forscher vor *). Dufour beschrieb 1860 Versuche **), das specifische Gewicht des Eises zu ermitteln durch die Herstellung einer Flüssigkeit, in welcher luftfreies Eis gerade schwebt, und Bestimmung des specifischen Gewichtes dieser Flüssigkeit. Er bereitete damals eine solche Flüssigkeit aus Alkohol und Wasser; bei — 8 bis — 10°, für welche Temperaturen die Versuche angestellt wurden, löst diese Flüssigkeit das darin schwimmende Eis nur sehr langsam. Er fand auf diese Art das specifische Gewicht des Eises zwischen 0,922 und 0,914, im Mittel von 22 sehr nahe übereinstimmenden Versuchen = 0,9175, wonach sich das Wasser im Moment des Gefrierens fast genau um $^1/_{11}$ ausdehnt. Dufour hat dieses Resultat jetzt ***) bestätigt durch neue nach demselben Princip angestellte Ver-

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. XCIII, 204.

**) Compt. rend. L, 1039; ausführlich Archives des sciences phys. et nat. VIII, 89.

***) Compt. rend. LIV, 1079; ausführlich Archives des sciences phys. et nat. XIV, 6.

suche, unter Anwendung einer Flüssigkeit, welche auf das darin schwebende Eis gar nicht lösend einwirkt. Eine solche Flüssigkeit von gleichem spec. Gewicht mit dem des Eises, die auch unterhalb 0° noch hinlänglich leicht beweglich ist, bereitete er durch Mischen von Chloroform und Steinöl. 16 Versuche ergaben das spec. Gewicht des Eises (für 0° berechnet, auf das des Wassers bei 0° als Einheit bezogen) zwischen 0,9207 und 0,9133, im Mittel = 0,9178.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von *L. Carius*, a. o. Prof. in Heidelberg.

12. Entstehung der Schwefelessigsäure und ihrer Analogen durch Oxydation von Sulfosäuren derselben Basicität;

von *L. Carius.*

(Hierzu Fig. 1 bis 3 auf Tafel I.)

In einer früheren Mittheilung *) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dafs wahrscheinlich bei Oxydation der Sulfhydrate auf jedes Atom Schwefel, welches ein solches enthalte, 3 At. Sauerstoff aufgenommen würden. Ich habe diese Voraussetzung bei mehreren von mir dargestellten Sulfhydraten mit mehräquivalentigem Alkoholradical bestätigt gefunden, so zwar, dafs, der Voraussetzung gemäfs, die durch Oxydation gebildete Säure dieselbe Anzahl vertretbarer Was-

*) Diese Annalen CXXII, 71.

serstoffatome enthält, wie das Sulfhydrat, und werde demnächst die im Verlaufe dieser Untersuchung neu dargestellten Verbindungen beschreiben.

Die Producte der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder Anhydrid auf organische Säuren oder deren Amide, z. B. die Schwefelessigsäure oder Schwefelbernsteinsäure, zeigen, sobald man in ihnen ein organisches Radical von gleichem Sauerstoffgehalt annimmt, wie in der Säure, aus der sie entstanden, in der Zusammensetzung die gröfste Analogie mit den Oxydationsproducten der Sulfoalkohole, z. B. :

$$\Theta_2\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_2H_5, \ H \end{matrix}\right. , \qquad \Theta_3\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_2H_2\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

Schwefelessigsäure.

Diese Analogie wird unterstützt durch das Verhalten beider Körperklassen. Die Schwefelessigsäure und ihre Analogen zeichnen sich durch besonders grofse Beständigkeit aus, wie die äthylschweflige Säure; für die Schwefelbenzoësäure haben Limpricht und Uslar*) ein völlig analoges Verhalten des Chlorides beim Erhitzen kennen gelehrt, wie ich dasselbe später für die Chloride der äthylschwefligen Säure und ihre Analogen gezeigt habe **) :

$$\begin{matrix} \Theta \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. = ClC_2H_5 + \Theta S\Theta$$

$$\begin{matrix} \Theta \\ Cl_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_7H_4O \end{matrix}\right. = Cl_2C_7H_4\Theta + \Theta S\Theta.$$

Nachdem ich daher die obenerwähnte Thatsache der Aufnahme von je 3 At. Sauerstoff auf 1 At. Schwefel und des Verhältnisses des vertretbaren Wasserstoffes des Sulfhydrates und der durch dessen Oxydation entstandenen Säure festgestellt hatte, schien mir kein Zweifel mehr, dafs diese der Schwefelessigsäure analogen Säuren in ganz ähnlicher

---

*) Diese Annalen CII, 249.

**) Daselbst CXIV, 140.

Weise von einem Sulfhydrat abstammen. Dieses Sulfhydrat mufste aber eine Säure, und zwar meiner Beobachtung zufolge eine solche von derselben Basicität wie die durch seine Oxydation entstehende sein, und ihre Zusammensetzung sich einfach durch Abzug von n × 3 At. Sauerstoff für n At. Schwefel, die das Oxydationsproduct enthält, ergeben. So würde also entstehen :

Aus — durch Aufnahme von

$$\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_2H_2\Theta \\ H_2\end{matrix}\right. + \Theta_3 = \Theta_3\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_2H_2\Theta \\ H_2\end{matrix}\right.$$

Monosulfoglycolsäure — Schwefelessigsäure

$$\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_7H_4\Theta \\ H_2\end{matrix}\right. + \Theta_3 = \Theta_3\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_7H_4\Theta \\ H_2\end{matrix}\right.$$

Monosulfosalicylsäure — Schwefelbenzoësäure

$$\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_4H_3\Theta \\ H_3\end{matrix}\right. + \Theta_3 = \Theta_4\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_4H_3\Theta \\ H_3\end{matrix}\right.$$

Monosulfoäpfelsäure — Schwefelbernsteinsäure

$$\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ H_3\end{matrix}\right. + \Theta_3 = \Theta_4\left\{\begin{matrix} S\Theta \\ C_7H_3\Theta \\ H_3\end{matrix}\right. *)$$

Monosulfocarbobrenzcatechinsäure. — Schwefelsalicylsäure.

Diese Voraussetzungen haben sich nun in der That für die Schwefelessigsäure bestätigt, wie die folgende Mittheilung zeigt. Mit der Untersuchung der Schwefelbenzoësäure und der Schwefelbernsteinsäure auf dieselben Beziehungen bin ich beschäftigt, und werde auch versuchen, die der Schwefelsalicylsäure entsprechende Sulfosäure darzustellen.

---

*) Hierbei mufste erst noch der Nachweis geliefert werden, dafs die Schwefelsalicylsäure 3 At. vertretbaren Wasserstoff enthält, was indessen wahrscheinlich ist.

Vor einiger Zeit hat Vogt *) einen Reductionsversuch angestellt, durch welchen er aus dem Chloride der Schwefelessigsäure, $\left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\Theta \\ C_2H_2\Theta\end{matrix}$, Thiacetsäure erhielt. Bekanntlich hat Kolbe aus dem Chlorür der phenylschwefligen Säure in derselben Weise das Phenylsulfhydrat, und aus diesem durch Oxydation wieder die phenylschweflige Säure erhalten. Es bliebe daher auch hier noch zu untersuchen, ob durch Oxydation der Thiacetsäure Schwefelessigsäure entstände, wobei 4 At. Sauerstoff auf 1 At. Schwefel aufgenommen werden müfsten, oder ob nicht wenigstens als ein erstes Oxydationsproduct eine *einbasische* Säure durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff entstände :

$$S\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta \\ H\end{matrix}\right. + \Theta_3 = \Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta \\ C_2H_3\Theta \\ H\end{matrix}\right., \text{ oder } + \Theta_4 = \Theta_3\left\{\begin{matrix}S\Theta \\ C_2H_2\Theta \\ H_2\end{matrix}\right..$$

Monosulfoglycolsäure, $\left.\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_2\Theta \\ H_2\end{matrix}$.

Nach dem was über die Umsetzungen der Monochloressigsäure bekannt ist, ergiebt sich die Darstellungsweise dieser Sulfosäure und ihrer Homologen fast von selbst; sie entsteht beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von monochloressigsaurem Kalium mit Kaliumsulfhydrat auf 110 bis 120°, nach den beiden Gleichungen :

$$1.\quad \Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_2Cl\Theta \\ K\end{matrix}\right. = \Theta,\ C_2H_2\Theta + ClK$$

$$2.\quad \Theta,\ C_2H_2\Theta + S\left\{\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_2\Theta \\ KH\end{matrix}.$$

Ohne Zweifel könnte man sie auch darstellen durch Behandlung von Glycolid mit Kaliumsulfhydrat. — Zur Darstellung der Monosulfoglycolsäure verfährt man am besten in folgender Weise : 3 Theile Monochloressigsäure werden in

*) Diese Annalen CXIX, 153.

eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von 5 Theilen Kaliumsulfhydrat vorsichtig eingetragen, und die erhaltene, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung in einem offenen langhalsigen Kolben im Oelbade zum Sieden erhitzt und darin 3 bis 4 Stunden erhalten; die Lösung mufs so concentrirt sein, dafs ihre Temperatur dabei bis gegen 110° steigt, wenigstens nach längerem Kochen; dabei scheidet sich viel Chlorkalium ab, wefshalb eben die Erhitzung im Oelbade geschehen mufs, um zu starkes Stofsen zu verhindern. Das gebildete Kaliumsalz läfst sich nicht vortheilhaft von dem Chlorkalium und überschüssigen Schwefelkalium trennen; man löst daher das Product in seinem dreifachen Volum nicht zu concentrirter Ammoniakflüssigkeit und fällt diese Lösung durch überschüssige, sehr concentrirte Lösung von Chlorbaryum. Der Niederschlag, monosulfoglycolsaures Baryum *), wird abfiltrirt und mit mäfsig concentrirter Ammoniakflüssigkeit gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch eine geringe Reaction auf Chlormetall giebt; letzteres durch dieses Waschen vollständig zu entfernen, würde einen Verlust herbeiführen und sehr viel Ammoniakflüssigkeit erfordern, wefshalb man besser den Niederschlag jetzt zwischen Papier abprefst, im offenen Becherglase mit Wasser erhitzt bis zur Lösung und Entfernung des Ammoniaks und die filtrirte, *neutrale* und verdünnte Lösung mit neutralem essigsaurem Blei ausfällt. Das gefällte Bleisalz ist unlöslich in kaltem Wasser und kann daher leicht völlig rein erhalten werden, wenn der Chlormetallgehalt des Baryumsalzes nicht zu grofs mehr war. Das völlig ausgewaschene Bleisalz wird feucht in viel Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung der

*) Aus dem Filtrat davon scheidet sich nach mehrtägigem Stehen noch dasselbe Salz krystallinisch ab.

freien Säure von Schwefelblei abfiltrirt und im Wasserbade auf ein kleines Volum abgedampft. Der Rückstand kann zur Darstellung der Salze, oder, durch Abdampfen bei niederer Temperatur, der reinen Säure benutzt werden; die Ausbeute ist reichlich.

Die reine Monosulfoglycolsäure ist nach längerem Stehen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe eine zähe, fast feste, gelbliche Masse, ohne Zeichen von Krystallisirbarkeit. Sie zerfliefst an der Luft und löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht zur stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Die verdünnte wässerige Lösung kann ohne Veränderung gekocht werden, die concentrirte Säure färbt sich bei 100^0 schwach, wird aber erst bei höherer Temperatur zersetzt, wobei sie unter Aufblähen unangenehm riechende Dämpfe ausstöfst und Kohle zurückläfst. Die Lösung der Säure in absolutem Alkohol bildet beim Kochen einen Aether. — Während bei der gewöhnlichen Glycolsäure nur ein Bleisalz aus ammoniakalischer Lösung gefällt wird, bildet die Sulfosäure ein schon in Wasser unlösliches Blei- und Silbersalz und ein in Ammoniakflüssigkeit fast unlösliches Baryumsalz; die Salze krystallisiren zum Theil. — Die Säure wird durch nicht überschüssige Salpetersäure in gelinder Wärme zu Schwefelessigsäure oxydirt, siehe unten.

Monosulfoglycolsaures Kalium erhält man aus der reinen Säure durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalium und Abdampfen in gelinder Wärme. Beim Erkalten der sehr concentrirten dickflüssigen Lösung krystallisirt es in meist besenförmig vereinigten spitzen Nadeln, die einzeln unter dem Mikroscop wie Fig. 1, Taf. I erscheinen. Das Salz zerfliefst an feuchter Luft, ist aber in Alkohol unlöslich, wodurch es zuerst als concentrirte, dickflüssige, wässerige Lösung abgeschieden wird, die dann allmälig Krystalle ausscheidet. Bei 100^0 ist das trockene Salz beständig, bei höherer Temperatur

wird es geschwärzt und unter sehr bedeutendem Aufblähen und Verbreitung des Geruches nach verkohltem Papier in ein Gemenge von Schwefelkalium und Kohle verwandelt.

Monosulfoglycolsaures Baryum erhält man entweder durch Neutralisation der reinen Säure mit kohlensaurem Baryum, oder auch bei der Darstellung der Säure aus der von dem erst entstandenen Barytniederschlag abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit; letztere setzt im verschlossenen Gefäfse nach ein bis zwei Tagen das noch gelöste Baryumsalz in mikroscopischen Krystallen ab. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung des Salzes scheidet es sich bei grofser Concentration oder beim Erkalten als weifses amorphes Pulver ab, eben so fällt es Alkohol aus der wässerigen Lösung; durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu der wässerigen Lösung, so dafs die Ausscheidung allmälig erfolgt, erhält man es in kurzen durchsichtigen, meist sternförmig gruppirten Nadeln, die aber nur unter dem Mikroscop deutlich erkennbar sind. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, besonders in der Wärme, unlöslich in Alkohol und in concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Trocken verändert sich das Salz bei 100° nicht. Bei längerem Kochen seiner wässerigen Lösung erleidet es, indessen sehr langsam, eine Zersetzung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Bei starkem Erhitzen verkohlt es unter Entwickelung des Geruches nach verkohlendem Papier und hinterläfst Schwefelbaryum mit wenig Kohle.

Folgendes sind die Resultate der Analyse des erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° getrockneten Salzes.

Durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure bei 180° wurden direct erhalten aus 0,6010 Substanz 0,4337 schwefelsaurer Baryt, und durch Fällung des Filtrates davon mit Chlorbaryum noch 0,4458 schwefelsaurer Baryt.

Bei Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferten 0,6215 Substanz 0,3477 Kohlensäure und 0,1119 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\S\end{matrix}\right\{\begin{matrix}C_2H_2\Theta\\BaH\end{matrix}$
Kohlenstoff	15,26	15,08
Wasserstoff	2,00	1,88
Baryum	42,48	42,94
Schwefel	20,13	20,05
Sauerstoff	20,13	20,05
	100,00	100,00.

Das der Analyse unterworfene Salz war durch Ammoniak gefällt, also aus stark alkalischer Lösung abgeschieden, besitzt aber dennoch die Zusammensetzung, welche dem glycolsauren Baryum correspondirt. Aehnlich ist es bei dem Blei- und dem Silbersalze; in der Monosulfoglycolsäure kann daher wie in der Glycolsäure für gewöhnlich nur 1 At. Wasserstoff durch Metalle vertreten werden.

Monosulfoglycolsaures Blei. — Neutrales essigsaures Blei fällt die Lösung des Kalium- oder Bariumsalzes völlig, die Lösung der freien Säure nur zum Theil, da das Bleisalz in letzterer etwas löslich ist. Der Niederschlag ist amorph, käsig und stellt nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen erst bei gewöhnlicher Temperatur dann bei 100° ein weifses kreideähnliches Pulver dar. Das Salz löst sich auch in kochendem Wasser sehr wenig, leicht dagegen in verdünnter kalter Salpetersäure und frisch gefällt auch in Essigsäure. Bei 100° wird es nicht verändert.

Durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre bei 180° wurden erhalten aus 1,2300 Substanz 0,8026 schwefelsaures Blei, 0,1100 Bleioxyd und 0,8656 schwefelsaurer Baryt.

Verbrennung mit chromsaurem Blei :

	1.	2.
Angewandte Substanz . . .	1,3310	0,8580
Erhaltene Kohlensäure . . .	0,5941	0,3814
Erhaltenes Wasser	0,2151	0,1127.

	Gefunden		Mittel	Berechnet nach d. Formel
	1.	2.		$\begin{matrix}\Theta\\S\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}C_2H_2\Theta\\PbH\end{matrix}$
Kohlenstoff	12,20	12,13	12,16	12,32
Wasserstoff	1,80	1,46	1,63	1,54
Blei	52,90	—	52,90	53,25
Schwefel	16,57	—	16,57	16,44
Sauerstoff	—	—	16,74	16,45
			100,00	100,00.

Monosulfoglycolsaures Silber erhält man durch Fällung des Kalium- oder Baryumsalzes oder der freien Säure mit salpetersaurem Silber als einen käsigen weifsen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen unter der Luftpumpe ein zartes weifses Pulver darstellt. Das Salz löst sich nicht in Wasser, aber frisch gefällt leicht in nicht zu verdünnter Salpetersäure und eben so in Ammoniakflüssigkeit. Das Salz ist sehr empfindlich gegen das Licht, wodurch es allmälig schwarz gefärbt wird, und wird auch bei 100° allmälig unter Abscheidung von Schwefelsilber zerstört.

Durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre bei 180° wurden erhalten :

	1.	2.
Angewandte Substanz	0,3845	0,8420
Erhaltenes Chlorsilber	0,2240	0,5998
„ Silber	0,0064	0,0058
„ schwefelsaures Baryum	0,3988	—

	Gefunden		Mittel	Berechnet nach d. Formel
	1.	2.		$\begin{matrix}\Theta\\S\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}C_2H_2\Theta\\AgH\end{matrix}$
$C_2H_3\Theta_2$	—	—	—	29,66
Silber	54,06	54,29	54,17	54,26
Schwefel	16,24	—	16,24	16,08
				100,00.

Monosulfoglycolsaures Aethyl. — Dieser Aether bildet sich durch einfaches Kochen von einer Lösung der ziemlich entwässerten freien Säure in Alkohol sehr leicht. Zur Dar-

stellung löst man die Säure in ihrem mehrfachen Gewichte absoluten Alkohols, setzt, zur Beschleunigung der Reaction, einige Tropfen rauchender Salzsäure zu und kocht 1 bis 2 Stunden lang im langhalsigen Kolben. Es sind dann nur noch sehr kleine Mengen von Säure unverändert. Man scheidet den Aether mit Wasser ab, wascht mit kaltem Wasser und trocknet unter der Luftpumpe. Der Aether wird so als eine gelbliche, ölige Flüssigkeit erhalten; er riecht schwach, beim Erwärmen entfernt nach Mercaptan. Er löst sich nicht merklich in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Der Aether läfst sich nicht unzersetzt destilliren, sondern zerfällt gegen 200° unter Ueberdestilliren von viel Schwefeläthyl mit Spuren von Mercaptan. Durch Kalihydrat in alkoholischer Lösung wird der Aether leicht zersetzt, die Lösung enthält aber neben monosulfoglycolsaurem Kali auch Schwefelkalium und also wahrscheinlich auch glycolsaures Kali. Durch Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht wird der Aether beim gelinden Erwärmen energisch zersetzt und neben Oxalsäure Schwefelessigsäure gebildet.

Die Analyse des Aethers gab folgende Resultate :

Durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohr bei 180° mit Salpetersäure gaben 0,3323 Substanz 0,6406 schwefelsauren Baryt.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden erhalten aus 0,2798 Substanz 0,4109 Kohlensäure und 0,1638 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ S\end{matrix}\right\vert \begin{matrix}\Theta_2H_2\Theta\\ \Theta_2H_5, H\end{matrix}$
Kohlenstoff	40,04	39,99
Wasserstoff	6,50	6,67
Schwefel	26,48	26,67
Sauerstoff	26,98	26,67
	100,00	100,00.

Oxydationsproduct der Monosulfoglycolsäure. — Monosulfoglycolsäure löst sich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. anfangs unverändert; bei längerem Stehen, rasch aber in

gelinder Wärme entwickelt die Lösung rothe Dämpfe und färbt sich vorübergehend röthlich *). Wendet man überschüssige Salpetersäure an und dampft damit bei 100° zur Trockne ab, so erhält man fast nur Oxalsäure und Schwefelsäure, in welche die Schwefelessigsäure schon bei 100° durch Salpetersäure allmälig zersetzt wird. Um diefs zu verhüten, wendet man auf 1 Mol. Monosulfoglycolsäure 2 Mol. Salpetersäure an, verdünnt das Ganze mit seinem gleichen Volum Wasser, erwärmt allmälig im Wasserbade und dampft, nachdem das Aufbrausen aufgehört hat, völlig ein. Dabei wird die Salpetersäure fast nur unter Entwickelung von Stickoxydgas zerlegt; es kommt indessen vor, dafs noch nicht alle Monosulfoglycolsäure oxydirt ist, was man daran erkennt, dafs eine Probe der rückständigen syrupartigen Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem essigsaurem Blei ausgefällt und filtrirt, auf Zusatz von Ammoniak noch einen flockigen weifsen Niederschlag von monosulfoglycolsaurem Blei giebt. Ist letzteres der Fall, so mufs die Lösung des Rückstandes in Wasser nochmals mit etwas Salpetersäure abgedampft werden. — Auch wenn die Oxydation noch nicht ganz vollständig war, scheidet sich aus dem syrupförmigen Rückstande etwas Oxalsäure aus, und die Flüssigkeit enthält etwas Schwefelsäure, deren Bildung sich also nicht ganz vermeiden läfst. — Man löst den syrupartigen Rückstand in viel Wasser, neutralisirt in der Wärme mit kohlensaurem

*) Diese Färbung habe ich bis jetzt bei der Oxydation aller organischen Sulfokörper durch Salpetersäure beobachtet, und glaube, dafs sie allein ihren Grund in der Absorption von salpetriger Säure durch wenigstens theilweise noch unveränderten Sulfokörper hat; sie läfst sich daher besonders leicht bei solchen beobachten, die in der sauren Flüssigkeit ungelöst bleiben, wie bei den Glycerinsulfhydraten, dem Aethylmercaptan u. s. w.

Blei *), filtrirt und scheidet aus der Lösung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff das Blei ab, und kann diese Lösung von reiner Schwefelessigsäure zur Darstellung der Salze derselben benutzen.

Um die Identität der so dargestellten Säure mit Schwefelessigsäure zu beweisen, wurden folgende Versuche angestellt.

Die auf oben beschriebene Weise erhaltene verdünnte Lösung der Säure hinterliefs beim Abdampfen und mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eine zähe Flüssigkeit, mit kleinen wasserhellen Säulchen erfüllt, die beim Einsenken des Gefäfses in Wasser von 60^0 sich in der Flüssigkeit lösten; der Schmelzpunkt der in ähnlicher Weise krystallisirt erhaltenen Schwefelessigsäure ist von Melsens zu 62^0 angegeben. Etwas über 150^0 fängt die Säure an sich zu zersetzen, unter Verbreitung des Caramelgeruches.

Die Säure löst sich in Schwefelsäurehydrat und entwickelt damit in gelinder Wärme schweflige Säure und Kohlensäure, welche durch besonderen Versuch nachgewiesen wurde. Nach dem Aufhören dieser Gasentwickelung wurde die in Wasser gelöste Masse mit kohlensaurem Blei neutralisirt, die filtrirte Lösung mit Schwefelammonium ausgefällt, zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Wasser krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle stimmen in Krystallform und allen Eigenschaften mit disulfometholsaurem Ammonium überein.

Das *Baryumsalz* der Säure, durch Neutralisation der reinen Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, schied sich theils beim Abdampfen, theils beim Erkalten der concentrirten

*) Dabei werden durch die entstehenden unlöslichen Bleisalze Spuren färbender Körper mit gefällt, und die Lösung des Bleisalzes farblos erhalten.

Lösung in harten, meist zu Krusten vereinigten Krystallen ab, die unter dem Mikroscop, wenn sie unverwachsen waren, die beiden Formen Fig. 2 u. 3, Taf. I, als characteristisch zeigten. Das Salz zeichnet sich durch dieselbe Schwerlöslichkeit selbst in kochendem Wasser aus, die Melsens für das Baryumsalz der aus Essigsäure erhaltenen Säure beobachtete.

Von dem krystallisirten, unter der Luftpumpe getrockneten Salze gaben bei der Oxydation im zugeschmolzenen Rohr durch Salpetersäure 0,5089 Grm. 0,4029 schwefelsaures Baryum, und 0,7584 verloren bei 250 bis 260° im Luftbade 0,0490 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_3\begin{cases}S\Theta\\ C_2H_2\Theta\\ Ba_2\end{cases} + \Theta H_2$
$C_2H_2\Theta_5$	—	36,19
Baryum	46,54	46,76
Schwefel	10,87	10,91
Krystallwasser	6,46	6,14
		100,00.

Das Bleisalz der Säure, durch Fällung mit verdünntem Alkohol in mikroscopischen Krystallwarzen erhalten, zeichnet sich durch dieselbe Schwerlöslichkeit wie das Baryumsalz aus. Von dem bei 150° getrockneten Salze gaben 0,5106 Grm. 0,4453 schwefelsaures Blei, entsprechend 59,61 pC. Blei, während die Formel $\Theta_3\begin{cases}S\Theta\\ C_2H_2\Theta\\ Pb_2\end{cases}$ 60,05 pC. Blei verlangt.

Es ist also kein Zweifel über die Identität dieses Oxydationsproductes der Monosulfoglycolsäure mit der Schwefelessigsäure möglich.

Da die Glycolsäure und ihre Homologen 3 At. Sauerstoff im Molecul enthalten, so müssen ihnen auch je drei Sulfosäuren entsprechen. Die Disulfosäuren dieser Classe, z. B.

die Disulfomilchsäure, wird man höchst wahrscheinlich nach folgenden Reactionen erhalten können :

1. $Cl, C_3H_4ClO + SK_2 = ClK + S\left\{\begin{matrix}C_3H_4ClO \\ K\end{matrix}\right.$,

Sulfochlorpropionsaures Kalium.

2. $S\left\{\begin{matrix}C_3H_4ClO \\ K\end{matrix}\right. = ClK + SC_3H_4O$,

Sulfomilchsäure-Anhydrid.

3. $SC_3H_4O + SK_2 = S_2\left\{\begin{matrix}C_3H_4O \\ K_2\end{matrix}\right.$.

Disulfomilchsäure.

Nach dem was ich über die Vertretbarkeit der Wasserstoffatome bei den Sulfhydraten mehrsäuriger Alkohole bis jetzt gefunden habe, zweifle ich nicht, dafs diese Disulfosäuren ihre beiden Atome Wasserstoff gleich leicht gegen Metalle zur Bildung von Salzen austauschen *).

Unterwirft man diese Disulfosäuren der Oxydation durch Salpetersäure, so müssen, nach meinen Untersuchungen, auf jedes Atom Schwefel, welches sie enthalten, 3 At. Sauerstoff aufgenommen werden, und so Säuren gebildet werden, welche ebenfalls 2 At. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, und in ihrer Entstehung und Eigenschaften der sogenannten Disulfätholsäure und ihren Homologen analog sind :

$$S_2\left\{\begin{matrix}C_2H_4 \\ H_2\end{matrix}\right. + O_6 = O_4\left\{\begin{matrix}(SO)_2 \\ C_2H_4 \\ H_2\end{matrix}\right.$$

Aethylendisulfhydrat — Disulfätholsäure.

$$S_2\left\{\begin{matrix}C_3H_4O \\ H_2\end{matrix}\right. + O_6 = O_4\left\{\begin{matrix}(SO)_2 \\ C_3H_4O \\ H_2\end{matrix}\right.$$

Disulfomilchsäure.

Es ist indessen noch sehr fraglich, ob nicht diese neuen Säuren im Entstehungsmomente gleich weiter zersetzt werden,

*) Die oben beschriebene Monosulfoglycolsäure mufs, da sie nur 1 At. Schwefel enthält, hierin noch dasselbe Verhalten zeigen, wie die Glycolsäure.

und zwar wird diefs dann jedenfalls unter Abgabe der Elemente von Kohlenoxydgas, vielleicht als Kohlensäure, geschehen :

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}(S\Theta)_2 \\ C_3H_4\Theta \\ H_2\end{matrix}\right. + \Theta = C\Theta_2 + \Theta_4\left\{\begin{matrix}(S\Theta)_2 \\ C_2H_4, \\ H_2\end{matrix}\right.$$

so dafs also aus der Disulfomilchsäure z. B. nicht die neue Säure, sondern Kohlensäure und sogenannte Disulfätholsäure entstände. Zur Erörterung dieser hier angedeuteten Beziehungen werden in meinem Laboratorium Versuche angestellt.

---

13. Einwirkung von Selenphosphor auf Alkohol;

mitgetheilt von *Demselben.*

Die bis jetzt bekannten organischen Selenverbindungen zeigen mehrfach verschiedenes Verhalten von dem der entsprechenden Schwefelverbindungen; es war daher interessant, neue Fälle der Vertretung von Sauerstoff durch Selen aufzusuchen. Herr W. Bogen hat in dieser Absicht die Einwirkung von Fünffach-Selenphosphor auf Alkohol untersucht.

Zur Darstellung von Selenphosphor wurden rother Phosphor und Selen sorgfältig getrocknet und im Verhältnifs der Formel P_2Se_5 innig gemengt im Kölbchen im Kohlensäurestrom bis zum Schmelzen erwärmt, wo dann nach Entfernung der Flamme durch die Verbindungswärme die ganze Masse zusammenschmilzt; erwärmt man noch länger, so tritt Zersetzung unter Sublimation von selenärmeren Substanzen ein. Nach dem Erkalten wird das Kölbchen zerschlagen und die dunkelrothbraune glasige Masse rasch gepulvert und vor Feuchtigkeit geschützt. Die mit der so erhaltenen Verbin-

dung angestellten Versuche zeigen, dafs sie Fünffach-Selenphosphor ist.

Fein gepulverter Selenphosphor wird von wasserfreiem Aethylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, rasch beim Erwärmen angegriffen; es entwickelt sich reichlich Selenwasserstoffgas, dem aber immer etwas Wasserstoffgas beigemengt ist, während sich etwas fein vertheiltes, rothes Selen abscheidet. Nach Beendigung der Gasentwickelung in gelinder Wärme wurde filtrirt, das Filtrat mit Wasser vermischt und der dabei abgeschiedene öligflüssige Körper rasch mit Fliefspapier vom Wasser befreit und dann unter der Luftpumpe getrocknet; derselbe ist

Diselenophosphorsaures Aethyl. — Der Aether ist eine dickflüssige, gewöhnlich blafsröthliche Flüssigkeit, von schwachem Geruch nach Selenwasserstoff; er ist specifisch schwerer als Wasser und wird davon besonders in der Wärme allmälig zersetzt und unter Abscheidung von etwas rothem Selen und Entwickelung von Selenwasserstoff zur sauren Flüssigkeit gelöst, die an der Luft noch fortwährend Selen abscheidet und mit Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen anfangs weifse, rasch schwärzlich werdende, käsige Fällungen giebt.

Die von mir ausgeführte Analyse des Aethers durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohr, Neutralisation der sauren Lösungen mit überschüssigem kohlensaurem Natron, Abdampfen und Schmelzen, gab folgende Resultate :

	1.	2.
Angewandt	0,4564	0,2314
Erhaltener selensaurer Baryt . . .	0,5249	0,2665
Erhaltene pyrophosphors. Magnesia	0,1687	—

	Gefunden			Berechnet nach d. Formel
	1.	2.	Mittel	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\\ S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}PS\\ (Ͼ_2H_5)_3\end{matrix}$
$Ͼ_6H_{15}\Theta_2$	—	—	—	38,63
Phosphor	10,32	—	10,32	10,07
Schwefel	50,59	50,69	50,64	51,30
				100,00.

Wie hiernach höchst wahrscheinlich, ist die Einwirkung des Phosphorselenids auf Alkohol ganz analog der des Phosphorsulfides und geht dann nach folgender Gleichung vor sich :

$$P_2Se_5 + \left(\Theta \left\{ {C_2H_5 \atop H} \right. \right)_5 = SeH_2 + \Theta H_2 + {\Theta_2 \atop Se} \left\{ {PSe \atop (C_2H_5)_3} \right. + {\Theta_2 \atop Se} \left\{ {PSe \atop (C_2H_5)_2H} \right. .$$

Herr Bogen hat versucht, auch die in den wässerigen Waschflüssigkeiten von dem neutralen Aether enthaltene Diäthyldiselenophosphorsäure rein darzustellen, was indessen an der aufserordentlichen Zersetzbarkeit derselben scheiterte. Fällt man die saure Flüssigkeit direct nach der Darstellung durch Kupfer-, Blei- oder Silbersalze, so erhält man weifse käsige Fällungen, die schon beim Abfiltriren dunkel und bald schwarz werden. Die saure Lösung entwickelt fortwährend Selenwasserstoff und scheidet rothes Selen ab, und selbst das in Wasser leicht lösliche Kalksalz, welches durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk erhalten wurde, erleidet ähnliche Zersetzungen und liefs sich nicht in fester Form auch nur gröfstentheils unzersetzt erhalten.

Ueber Bestimmung von Kohlenstoff in Roheisen, wie in kohlenstoffhaltigen Körpern im Allgemeinen, mittelst Chromsäure und Schwefelsäure ;

von *C. Ullgren.*

(Hierzu Figur 4 u. 5 auf Tafel I.)

Wie bekannt, erklärten die Gebrüder Rogers bereits im Jahre 1848, dafs Kohlenstoff, selbst in dem schwerverbrennlichen Zustande als Graphit, durch Erhitzen mit einer

Mischung von doppelt-chromsaurem Kali und einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure vollkommen oxydirt werden kann. Diese Methode wurde später von Brunner aufgenommen, der in Poggendorff's Annalen XCV, 379 verschiedene Resultate mittheilte, die zu grofsem Vortheile für diese Methode sprechen, wefshalb auch ich mich entschlofs, sie zur Bestimmung für den Kohlenstoff im Roheisen anzuwenden. Hierbei fand ich jedoch, dafs derselben eine Unbequemlichkeit anhängt, und zwar die, dafs man sich nicht ohne grofse Mühe überzeugen kann, dafs die ganze Menge des Kohlenstoffes in der angewandten kohlenstoffhaltigen Substanz oxydirt worden ist. Wenn man nämlich eine Mischung von KO, 2 CrO_3 mit einem Ueberschusse von wenig verdünnter Schwefelsäure, wie diefs bei Oxydation der Graphitkohle geschehen mufs, erhitzt, so bildet sich zwar das auflösliche Chromoxyddoppelsalz, allein während der Erhitzung mit überschüssiger Schwefelsäure setzt sich ein nicht unbedeutender Theil davon in Gestalt eines grünen schlammigen Pulvers als wasserfreies Salz ab, das in Wasser, Säuren und Alkalien fast unauflöslich ist. Wenn nun die kohlenstoffhaltige Substanz in der Säuremischung, wie z. B. Zucker, Stärke u. a. auflöslich ist, so braucht man zwar in solchem Falle keinen so grofsen Ueberschufs von Säure anzuwenden, und die letztere sogar nicht so besonders concentrirt, wodurch das Absetzen des unlöslichen Doppelsalzes vermieden werden kann, oder, wenn solches entsteht, ohne besondern Einflufs ist. Wenn aber der Stoff, wie diefs mit Graphitkohle der Fall ist, sich in der Flüssigkeit nicht auflöst, so erschwert der gedachte Niederschlag theils die Oxydation des Kohlenstoffes, theils hindert er das Auge beim Nachsehen, ob etwas der kohlenstoffhaltigen Substanzen der oxydirenden Einwirkung entgangen ist.

Die Methode sollte also auf die Weise verändert werden, dafs die neugebildeten Verbindungen nach Beendigung der Operation im Wasser vollständig löslich sind, wodurch man in den Stand gesetzt wird, leicht controliren zu können, ob die Oxydation vollständig geschehen ist. Diese Bedingung erreicht man dadurch, dafs man *kalifreie Chromsäure anstatt chromsaures Kali anwendet,* welche Säure zu diesem Zwecke am leichtesten nach der Vorschrift von Bolley hinreichend kalifrei bereitet werden kann.

Da sich während der Operation eine bedeutende Menge von Sauerstoffgas zugleich mit der Kohlensäure entwickelt und diese Gasentwickelung heftig und schnell geschieht, so war es eben nothwendig, die Aufmerksamkeit besonders auf den Apparat zu richten, der die Kohlensäure absorbiren soll. Ich wandte anfangs hierzu, nach Mulder's durch den Druck bekannt gemachtem Vorschlag, Natronkalk an. Allein dieser nahm die schnell entwickelte Kohlensäure nicht eben so schnell auf, wenn nicht der Natronkalk eine so bedeutende Ausdehnung erhielt, dafs das Rohr, das jenen einschlofs, sowohl schwer, als unbequem zu wiegen wurde, und aufserdem oft umgetauscht werden mufste. Ich vertauschte deswegen den Natronkalk gegen Kalihydrat mit Krystallwasser, welchem auf folgende Weise eine gröfsere Fläche gegeben wurde. Man löst 1 Theil Kalihydrat in 3 bis 4 Theilen Wasser auf; die Lösung wird in einem eisernen Gefäfse erwärmt, und unter fortgesetzter Erwärmung (etwas über 100°) rührt man so viel Bimsstein, der zu kleineren Körnern gestofsen ist, hinzu, dafs das Ganze eine beinahe trockene Masse bildet, die man noch heifs in ein gläsernes Gefäfs mit eingeschliffenem Pfropfen bringt und darin umschüttet, bis sie so weit erkaltet ist, dafs die Körner nicht mehr an einander kleben bleiben. Die Kohlensäure wird von dem solchermafsen mit Kali getränktem Bimssteine so schnell und vollständig absorbirt, — wovon ich

mich durch besondere Versuche überzeugte, wobei die Kohlensäure plötzlich und auf einmal aus gewogenen Quantitäten doppelt-kohlensaures Natron entwickelt wurde, — dafs ganz gewifs ein Jeder, der diese Art künftig prüfen sollte, Kalihydrat als Absorptionsmittel anzuwenden, sich hiermit zufrieden gestellt finden wird.

Für denjenigen, der oft Kohlenstoffbestimmungen zu machen hat, ist es eine bedeutende Erleichterung, zu diesem Zwecke einen Apparat so zusammengesetzt zu haben, dafs er sich leicht bewegen läfst und lange benutzt werden kann, ehe derselbe aus einander genommen und der Inhalt desselben erneuert werden mufs. Ich habe defshalb (auf Tafel I) eine Zeichnung des Apparats beigefügt, den ich am zweckmäfsigsten gefunden habe. Fig. 4 zeigt deutlich die einzelnen Theile desselben. *A* ist ein Kochkolben von ungefähr 150 CC. Inhalt, mit an der Seite angelöthetem Rohr. *C* ist ein durchbohrter Pfropf von vulkanisirtem Caoutchouc, der das Rohr *D* aufnimmt, das in den Kolben bis nahe an den Boden mündet, und dessen aufserhalb des Kolbens befindlicher, in einem Winkel gebogener Theil mit einem Caoutchoucrohr versehen ist, das während der Operation durch einen massiven Glasstab geschlosssen gehalten wird, und den man mit einem Kalirohr austauscht, wenn nach der Operation durch den Apparat Luft eingesogen werden soll. Der Kolben *A* steht in einem Korbe von Messinggewebe, wodurch er während des Erhitzens am Zerspringen gehindert wird. Das Kugelrohr *E* dient zum Condensiren des gröfsten Theiles des Wasserdampfes; doch mufs zur Erreichung dieses Zweckes die Kugel 70 bis 80 CC. fassen. Der schmälere Theil genannten Rohres öffnet sich dicht innerhalb des Tubus am Cylinder *FF*, der ungefähr $^1/_4$ Liter fafst und mit Schwefelsäure durchgenäfsten Bimsstein enthält *). Von diesem Cylinder steht

*) Der Bimsstein mufs vorher gehörig lange mit Schwefelsäure er-

das Rohr *G*, dessen Ende in den Cylinder nahe zum Boden desselben geht, mit dem U förmigen Rohre *HH*, gefüllt mit Chlorcalcium, in Verbindung*). Dieses Rohr, von ungefähr 0,6 Meter Länge, wäre ohne weiteres für eine geringere Anzahl Operationen hinreichend, alle Feuchtigkeit aufzunehmen; ist aber der Apparat zu einem häufigeren Gebrauche bestimmt, so thut man doch am besten, auch den Schwefelsäurecylinder anzubringen. Das Rohr *H* endlich ist mit dem Absorptionsrohre *II* vereinigt, das bis etwa $^{9}/_{10}$ seiner Länge mit mit Kali getränktem Bimsstein gefüllt ist; der übrige Theil des Rohres enthält aber Chlorcalcium. Anfangs bedarf es zwar keines Chlorcalciums, um das Wasser aufzunehmen, das bei der Absorption der Kohlensäure aus dem Kalihydrate frei wird; allein bei fortgesetztem Gebrauche derselben Quantität Absorptionsmasse ist schliefslich das Vorhandensein von Chlorcalcium nothwendig. Das Ableitungsrohr *K* ist während der Operation mit einem kleinen Kalirohr verbunden, um die Kohlensäure der Luft von dem Rohre *I* abzuhalten; nach Beendigung der Operation vereinigt man es mit dem Aspirator, der durch den Apparat Luft einsaugen soll.

Fig. 5 zeigt perspectivisch die einzelnen, auf solche Weise zusammengestellten Theile, dafs der ganze Apparat nur einen

---

hitzt sein, um von allem Chlor befreit zu werden, das derselbe in Form von Chlorüren enthält, weil sich sonst lange Chlorwasserstoff entwickelt, was natürlich auf das Resultat einwirkt.

*) In den Tubulaturen am Cylinder *FF* wende ich statt der eigens dazu verfertigten durchbohrten Caoutchoucpfröpfe gewöhnliche Caoutchoucröhren von passenden Dimensionen an, um sowohl innerhalb der Tuben, wie aufserhalb der Leitungsröhren luftdicht zu schliefsen. Eine solche Anwendung von Caoutchoucröhren, wenn man z. B. mehrere Woulffe'sche Flaschen mit einander zu vereinigen nöthig hat, hat sich bei allen Gelegenheiten während einiger Jahre als bewährt gezeigt.

geringen Raum einnimmt, ungefähr $^4/_5$ Quadratfufs, und sich leicht von der einen Stelle zur anderen versetzen läfst.

Bei den von mir angestellten Versuchen, nach dieser Methode den Kohlenstoff im Roheisen zu bestimmen, bin ich in gewissen Fällen zu anderen Resultaten gekommen als Brunner. Er erhitzte nämlich bei einem Versuche eine gewogene Quantität graues Roheisen mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zweimal hinter einander; das erste Mal mit $\ddot{S}H$, verdünnt mit $6^1/_2$mal Wasser ihres Volums, und das zweite Mal mit einer neuen Menge $\dot{K}\ddot{C}r^2$ und $\ddot{S}H$, die letztgenannte aber nun mit nur $^1/_7$ Wasser ihres Volums verdünnt. Zwischen jeder Behandlung wurde das Absorptionsrohr für die Kohlensäure gewogen, und bei zwei verschiedenen auf dieselbe Weise angestellten Versuchen erhielt er ein vollkommen gleiches Resultat. Hieraus glaubte er folgern zu können, dafs der Kohlenstoff, der durch die erste Behandlung mit der verdünnten Schwefelsäure oxydirt wurde, chemisch gebundener Kohlenstoff sei; dafs der übrige Theil aber, welcher erst bei der letzteren Behandlung mit concentrirterer $\ddot{S}H$ verschwand, als graphitischer Kohlenstoff anzusehen wäre.

Als ich nach seiner Vorschrift Versuche mit grauem Roheisen anstellte, erhielt ich bei der ersten Behandlung keine constante Zahl; sie veränderte sich nach der verschiedenen Menge der Mischungen und der verschiedenen Zeitlänge, die das Erhitzen dauerte. Bei Anwendung von Chromsäure statt des chromsauren Kali's war das Resultat ein anderes, wie ich gleich unten berichten werde.

Zugleich fand ich, dafs besonders weifses Roheisen, auch wenn es ein ziemlich feines Pulver bildet, einer lange dauernden Erhitzung mit grofsem Ueberschufs von $\dot{K}\ddot{C}r^2$ concentrirter Schwefelsäure bedarf, um sich vollständig zu oxydiren. Hierbei bildet sich ein bedeutender Niederschlag des

wasserfreien Chromoxyddoppelsalzes, welches das Eisenpulver umkleidet und somit das Angreifen der Säuremischung erschwert; um dieser Unannehmlichkeit auszuweichen, geschah es, dafs ich auf die Anwendung der Chromsäure für sich hingeführt wurde.

Aber auch wenn Chromsäure angewandt wird, geht bei gewissen Arten von Roheisen die völlige Oxydation sehr langsam von statten. Diese Schwierigkeit wird jedoch dadurch beseitigt, dafs man zuerst allen Kohlenstoff mit neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd ausscheidet, was leicht geht, und hierauf den Rest, Kohle und Kupfer, mit $\dddot{C}r$ und $\dddot{S}\dot{H}$ behandelt. Die Oxydation geht dann leichter und vollständiger vor sich, wenn man nämlich gleich von Anfang eine einigermafsen concentrirte Schwefelsäure anwendet.

Dafs die in Rede stehende Methode nicht angewendet werden durfte, um mit Anspruch auf Sicherheit bei ein und derselben Eisenprobe die verschiedenen Mengen sowohl des s. g. chemisch-gebundenen Kohlenstoffes, wie der Graphitkohle zu bestimmen, zeigte sich auch dadurch, dafs die kohlige Masse, die mit $\dot{C}u\dddot{S}\dot{H}^5$ aus weifsem Roheisen ausgeschieden wurde, und welche Kohle hauptsächlich aus chemisch-gebundenem Kohlenstoff besteht, sich nur zu einem vergleichsweise geringem Theile, bei Anwendung einer weniger concentrirten Schwefelsäure, auflöste, ungeachtet die Menge sowohl der Chromsäure wie der Schwefelsäure in grofsem Ueberschusse war.

Wie sich die Kohle in Stahl und Schmiedeeisen in dieser Beziehung verhält, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt zu untersuchen, werde aber die Untersuchung hierüber, so wie über die Ursache der eben angeführten Unregelmäfsigkeit in der Löslichkeit der kohligen Masse aus weifsem Roheisen, bei einer anderen Gelegenheit wieder aufnehmen.

Ich werde indessen hier jetzt noch in Kürze die Weise beschreiben, die ich bisher für die beste gehalten habe, wie die gegenwärtige Methode, den Kohlenstoff in Roheisen zu bestimmen, ausgeführt werden könne.

2 Grm. Roheisen in Gestalt von Bohrspähnen, wenn es grau ist, oder von grobem Pulver, wenn es weifs ist, wird in einem kleinen Glasbecher bei gelinder Wärme und unter Umrühren mit einer Lösung von 10 Grm. $\dot{C}u\dddot{S}H^5$ in 50 Grm. Wasser behandelt. Das Eisen ist bald aufgelöst, worauf man sich die Lösung klären läfst. Der klare Theil wird so nahe als möglich abgegossen, ohne dafs Kohle mit folgt; den Rest, sowohl den flüssigen wie den festen, giefst man in den Kolben *A*, und was im Becher festsitzt wird ebenfalls heruntergespritzt, doch mit der geringsten Wassermenge, so dafs die ganze Flüssigkeitsmenge nicht 25 CC. übersteigt. In den Kolben setzt man jetzt 40 CC. (oder verhältnifsmäfsig etwas mehr, falls man mehr Waschwasser anwenden mufste) Schwefelsäure hinzu. Diese Quantität Schwefelsäure ist freilich vielmal gröfser, als zur Verbindung mit den Metalloxyden erforderlich ist; allein die Graphitkohle oxydirt man unter Einflufs von $\dddot{C}r$ und $\dddot{S}$ je leichter, je höher die Temperatur ist, und diese kann man höher bekommen, je concentrirter die Schwefelsäure angewendet wird. Nachdem die Mischung erkaltet ist, setzt man 8 Grm. Chromsäure hinzu, worauf nach und nach alles langsam erhitzt wird, bis sich eine so lebhafte Gasentwickelung einstellt, dafs die Masse überzusteigen droht; man erhält nun die Temperatur auf demselben Punkte, so lange die Gasentwickelung gleich lebhaft fortfährt, aber wenn diese abnimmt, erhöht man die Temperatur wieder, so dafs im Kühlrohre *E* weifse Dämpfe aufzusteigen beginnen, worauf man bei so regulirtem Wärmegrad die Auflösung fortsetzt, bis die Gasentwickelung nur noch schwach fortfährt. Nun bringt

man vor dem U förmigen Absorptionsrohre *II* einen Aspirator an, und öffnet dessen Hahn ein wenig, ehe das Knierohr *D* mit einem kleinen Kalirohr vereinigt wird. Darauf wird der Hahn des Aspirators ein wenig mehr geöffnet. Die Quantität Luft, die man durch den Apparat zu saugen nöthig hat, damit alle Kohlensäure davon verdrängt werde, habe ich bei verschiedenen Versuchen zu 5 bis 6 Liter gefunden, wenn nämlich das Wasser aus dem Aspirator so rasch ausrinnt, dafs zwei Luftblasen in der Secunde durch die Flüssigkeit im Kolben durchströmen. Aber die Sicherheit verlangt auch, dafs man nach dem Wiegen des Absorptionsrohres Luft von neuem durch den Apparat saugt, um sich zu überzeugen, dafs das Rohr bei erneuerter Wägung an Gewichte nicht zugenommen hat.

Als Beispiel von der Genauigkeit, die diese Methode erreichen kann, werde ich ein paar Kohlenstoffbestimmungen von Roheisen hinzufügen, dessen Kohlenstoffgehalt voraus mittelst Kupferchlorid besonders bestimmt und zu 4,86 pC. befunden worden war. Das Roheisen war in Eisenform ausgegossen worden, und war an den Seiten, wo die Abkühlung am schnellsten geschah, ein Stück nach Innen durchaus weifs. Das graue und das weifse Eisen wurden einzeln zu den Versuchen angewandt.

Das graue Eisen :

2 Grm. gaben 0,318 Grm. C̈ = 15,9 pC. C̈ = 4,336 pC. Kohlenstoff.

Das weifse Eisen :

2 Grm. gaben 0,317 Grm. C̈ = 15,85 pC. C̈ = 4,32 pC. Kohlenstoff.

Das Mittel hiervon ist 4,33.

Die Uebereinstimmung dieser beiden Analysen mufs als zufriedenstellend angesehen werden; auch zwischen diesen und den mit Kupferchlorid ausgeführten, da man nämlich aus Erfahrung weifs, dafs die Kupferchloridmethode den Kohlenstoffgehalt ein wenig zu hoch ergiebt. Dafs diefs von einem

Gehalt an Stickstoff herrühre, werde ich in einem besonderen Aufsatze „über die Bestimmung des Stickstoffes in den verschiedenen Arten kohlenstoffhaltigen Eisens“ zeigen.

Wenn man die vorstehend beschriebene Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in verschiedenen Körpern organischen Ursprungs anwenden will, so stellen sich folgende Fragen :

1) wie viel Chromsäure,

2) wie viel Schwefelsäure mufs man in Anwendung bringen;

3) welche Concentration mufs die Schwefelsäure haben?

Da es die Chromsäure ist, die hier den Sauerstoff zur Oxydation abgiebt, so ist es klar, dafs die erforderliche Menge derselben ungleich sein mufs, je nachdem der zu untersuchende Körper hauptsächlich nur Kohlenstoff enthält, da 3 Aequivalente desselben 4 Aeq. Chromsäure nöthig haben, d. h. 1 Theil Kohlenstoff gegen 11,6 Theile Chromsäure; oder, wenn derselbe zugleich Wasserstoff und Sauerstoff enthält und den erstgenannten in einem gröfseren Verhältnisse zum Sauerstoffe, als zur Wasserbildung nothwendig ist, da auf jedes überschüssige Aequivalent Wasserstoff $^2/_3$ Aeq. Chromsäure kommt, d. h. auf jeden Gewichtstheil Wasserstoff 33,5 Gewichtstheile Chromsäure. Um nun das Maximum von $\ddot{C}r$, das je irgend nöthig sei, bestimmen zu können, wollen wir erst annehmen, dafs der zu untersuchende Körper nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe. Wäre in demselben das Verhältnifs des Kohlenstoffes 75 pC. gegen 25 pC. Wasserstoff, die höchste Menge des letzteren, welche bei einem festen oder flüssigen organischen Körper

überhaupt in Frage kommen möchte, so würden für jeden Gewichtstheil des kohlenstoffhaltigen Körpers 16,6 Gewichtstheile $\dddot{Cr}$ erforderlich sein. *Diese Menge Chromsäure* kann sonach im Allgemeinen als vollkommen hinreichend angesehen werden, weil die Menge des Wasserstoffes in bisher bekannten festen und flüssigen organischen Körpern bei weitem nicht die erreicht hat, welche hier beispielsweise angenommen wurde.

Was die Menge der Schwefelsäure betrifft, so mufs diese Säure in ziemlich grofsem Ueberschufs vorhanden sein, und diefs ist der Fall, wenn 1,5 CC. $\dddot{S}\dot{H}$ für jeden Gramm Chromsäure angewendet wird.

Was schliefslich den Concentrationsgrad der Schwefelsäure betrifft, so wird ganz gewifs in den meisten Fällen derjenige anwendbar befunden werden, welchem 2 CC. Wasser gegen 3 bis 4 CC. $\dddot{S}\dot{H}$ entsprechen.

Wenn der Fall eintritt, dafs der zu untersuchende Körper Chlor, Brom oder Jod enthält, mufs der hierbei in Freiheit gesetzte Salzbilder zuerst und besonders absorbirt werden, und das wird sich mit einem pulverförmigen Metalle, wie Eisen, Kupfer oder Silber, sehr leicht bewerkstelligen lassen, indem ein Gefäfschen, das eine oder andere der genannten Metalle enthaltend, zwischen dem Rohre *E* und dem Cylinder *FF* angebracht wird.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in den verschiedenen Arten kohlenstoffhaltigen Eisens;

von *Demselben.*

(Hierzu Fig. 6 auf Tafel I.)

Aus den kürzlich von Fremy, Bouis, Boussingault u. A. angestellten Versuchen, das Vorhandensein von Stickstoff in Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen zu begründen, geht deutlich hervor, dafs der Stickstoff darin in zwei verschiedenen Zuständen eingeht. In dem einen Zustande wird er als Ammoniak abgesondert, wenn das Eisen in Salzsäure aufgelöst wird, indem er sich dabei mit dem Wasserstoffe im *Statu nascenti* vereinigt, oder auch wird derselbe als Gas in Freiheit gesetzt, wenn das Eisen zusammen mit Schwefelquecksilber erhitzt wird; in dem anderen Falle bleibt er in der kohligen Masse zurück, welche nach Auflösung des Eisens in Salzsäure oder nach Erhitzen mit Schwefelquecksilber zurückbleibt. Da es sehr wahrscheinlich ist, dafs der Stickstoff auf eben die Weise, wie Phosphor o. Schwefel sammt vielen anderen Stoffen, auch beitrage, die verschiedenen Eisensorten mit gewissen besonderen Eigenschaften hervortreten zu lassen, ist es von Gewicht, um in dieser Beziehung eine gröfsere Gewifsheit zu erreichen, Methoden zu besitzen, nach welchen man einigermafsen leicht, aber doch sicher die Menge des Stickstoffs bestimmen kann. Ich habe mich eine Zeit lang mit Versuchen dieser Art beschäftigt, und ich wünsche hiermit die Verfahrungsweise mitzutheilen, die ich angewandt und von welcher ich gefunden habe, dafs sie bei zufriedenstellenden Resultaten zugleich leichter, als die bisher beschriebenen, angewandt werden kann.

Bestimmung des Stickstoffs, der bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure Ammoniak bildet.

Man scheint nicht besonders die Thatsache beachtet zu haben, dafs wenn Roheisen (wie vermuthlich auch jedes andere stickstoffhaltende Eisen) in Salzsäure aufgelöst wird, vorzüglich bei Anwendung einer concentrirteren Säure oder bei äufserer Erwärmung, ein Theil des gebildeten Ammoniaks mit den entweichenden Dämpfen mit fortgeführt wird. Davon habe ich mich auf folgende Weise überzeugt.

10 Grm. graues Roheisen, in feinen Bohrspähnen, wurden aufgelöst, doch *ohne Hülfe von Erwärmung*, in einem Kolben, mittelst eines Gasleitungsrohres communicirend mit einem Gefäfse, welches verdünnte Salzsäure enthielt (die durch eine Destillationsprobe mit Kalk als frei von Ammoniak befunden worden war), und durch welches das Gas, das sich aus dem Kolben entwickelte, passiren mufste. Genanntes Gefäfs öffnete sich mit seinem von dem Kolben abgewendeten Ende unter Wasser, so dafs von Aufsen keine Luft hineinkommen konnte, sonach auch nicht Ammoniak von derselben. Als nun später die Salzsäure, durch welche die entwichenen Gase gegangen waren, mit caustischem Kalk destillirt wurde, erhielt ich 2 Milligrm. Ammoniak, wie durch Titrirung mit Oxalsäurelösung von genau bekanntem Titer bestimmt wurde.

Dafs aufserdem die Quantität des fortgeführten Ammoniaks, je nach der verschiedenen Concentration, welche die Säure hat, wechseln kann, geht aus folgenden zwei Versuchen hervor. In dem ersten wurden nämlich 2 Grm. Roheisen, von demselben Stücke genommen, das zu eben erwähnten Versuchen gedient hatte, in einer Säure von 1,14 spec. Gew., in dem zweiten Versuche aber dieselbe Menge Roheisen in einer nur halb so starken Salzsäure aufgelöst. Beide Auflösungen geschahen ohne Hülfe äufserer Erwärmung und mit Sorge

dafür, dafs kein Ammoniak von der äufseren Luft hineinkommen konnte. Aus den einzelnen Auflösungen wurde später, nach Zusatz einer hinreichenden Menge reinen Barythydrats, beinahe die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt. Bei vorgenommener Titrirung wurde nun erhalten :

Aus der Auflösung mit der schwächeren Säure 0,0022 Grm. NH^3 = 0,09 pC. N.

Aus der Auflösung mit der stärkeren Säure aber nur 0,0018 Grm. NH^3 = 0,078 pC. N.

Hiernach scheint es : wenn man den Stickstoff durch die Auflösung des Eisens in Salzsäure bestimmen will, so mufs man auch auf das Ammoniak, das mit den weggehenden Gasen sich entfernt, Rücksicht nehmen.

Ich habe inzwischen gefunden, dafs das Auflösen in Salzsäure vermieden werden kann, und dafs man statt der letztgenannten *neutrales Kupferchlorid* mit gröfserem Vortheil anwendet. Bei Anwendung *dieses* Lösungsmittels wird der Ammoniak anstatt in *zwei* Flüssigkeiten in *einer* gesammelt; man ist von der Schwierigkeit befreit, stets eine völlig ammoniakfreie Salzsäure bei der Hand zu haben, und braucht endlich keinen besonderen Apparat zum Auffangen des mit dem Gase entweichenden Ammoniaks.

Versuch mit Kupferchlorid. — 2 Grm. Roheisen, von demselben Stücke wie in vorerwähntem Versuche, wurden in der tubulirten Retorte, in welcher später die Destillation vorgenommen werden sollte und die während des Lösens wohl verschlossen war, mit einer Auflösung von 10 Grm. $\dot{C}u\ddot{S}\dot{H}^5$ u. 6 Grm. geschmolzenem Chlornatrium behandelt. Nachdem das Eisen sich aufgelöst hatte, wurde das unmittelbar vorher mit ausgekochtem destillirtem Wasser dargestellte Hydrat von 6 Grm. caustischem Kalk, gebrannt aus Marmor, hinzugethan, worauf fast die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt wurde. Das Destillat gab bei der Titrirung 2,5 Milligrm.

Ammoniak, entsprechend 0,125 pC. NH^3 oder 0,103 pC. Stickstoff. Bei einem neueren, auf dieselbe Weise angestellten Versuche wurde 0,102 pC. Stickstoff erhalten. — Wenn der Stickstoff, der bei den oben angeführten Versuchen in der Salzsäureauflösung verblieb, zu dem Stickstoffe addirt wird, der bei dem Versuche mit derselben Sorte Roheisen entwich, so erhält man in dem einen Falle 0,1065 pC. (0,09 + 0,0165), und in dem anderen 0,095 pC. (0,078 + 0,0165) Stickstoff, welche Zahlen sich sehr den hier mit Kupferchlorid gefundenen nähern. Diese Uebereinstimmung dient übrigens noch als eine Bestätigung dafür, dafs beim Lösen des Roheisens in Salzsäure ein Theil des Ammoniaks verflüchtigt wird.

Bestimmung des Stickstoffs, der in den kohligen Resten, der s. g. Graphitkohle, nach der Auflösung des Roheisens in Salzsäure verbleibt.

Boussingault*) hat für die Bestimmung des in der graphitartigen Kohle zurückbleibenden Stickstoffes die gewöhnliche Methode mit Natronkalk vorgeschlagen. Obschon ich der Meinung war, dafs es nicht recht gut gelingen könnte, auf diese Weise den Stickstoff des graphitartigen Kohlenstoffs in Ammoniak zu verwandeln, weil die Graphitkohle einer hohen Temperatur bedarf, um auf Kosten des Wassers im Natronhydrate oxydirt zu werden, und weil diese Temperatur weit über der liegt, wobei das Ammoniak unzersetzt bestehen kann, bewerkstelligte ich doch einen Verbrennungsversuch mit Natronkalk; allein er fiel nicht zufriedenstellend aus. Es wurde nämlich aus der zum Auffangen des Ammoniakes angewandten Salzsäure nach Abdunsten mit Platinchlorid zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol nur eine kleine Spur von Platinsalmiak erhalten.

*) Compt. rend. LIII, 5.

Mehr Hoffnung hatte ich, den Stickstoff in Cyan verwandeln zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Kohle mit reinem kohlensaurem Baryt in einem Platintiegel gemischt, der während $^3/_4$ Stunden über einer Bunsen'schen Glasblaselampe starker Rothgluth ausgesetzt wurde. Allein in der erkalteten Masse konnte nachher kein Cyan entdeckt werden. Dasselbe Resultat ergab sich auch, als bei einem erneuerten Versuche metallisches Natrium hinzugefügt worden war.

Der Stickstoff in der graphitartigen Kohle des Eisens durfte also, aller Wahrscheinlichkeit nach, analytisch nur als Gas vollständig bestimmt werden können, und zu diesem Zwecke mufste auch der Kohlenstoff vollständig verbrannt werden.

Anstatt diese Verbrennung mit $\dot{C}u$ oder $\dot{P}b\ddot{C}r$ nach der gewöhnlichen analytischen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern zu bewerkstelligen, habe ich dieselbe vortheilhaft vermittelst *schwefelsaurem Quecksilberoxyd* ausgeführt. Dieses Salz eignet sich vorzüglich zur Verbrennung solcher kohlenstoffhaltiger Körper, die sich nicht verflüchtigen oder zersetzen bei eintretender Glühhitze, indem das Salz erst bei dieser Temperatur sich zu zersetzen beginnt, und es unterhält hernach die Verbrennung sowohl mit dem Sauerstoffe aus dem Quecksilberoxyde, wie aus der Schwefelsäure, die dabei zu schwefeliger Säure reducirt wird. Selbst der Graphit wird dadurch leicht oxydirt; die Operation geht schnell und ist weit leichter auszuführen, als auf die gewöhnliche Verbrennungsweise. Ich werde hier das Verfahren etwas näher beschreiben.

A, Fig. 6 auf Taf. I, ist ein gewöhnliches Verbrennungsrohr von schwerschmelzendem Glase von ungefähr 30 CC. Länge, an einem Ende zugeblasen und an dem anderen mit einem Korke und einem Gasleitungsrohre versehen. *B* ist ein Absorptionsrohr, dessen engerer Theil *D* in 20 CC. getheilt

ist; der Abstand zwischen je zwei Theilstrichen ist so grofs, dafs $^1/_{10}$ CC. mit Leichtigkeit abgelesen werden kann. Die Kugel an diesem Rohre ist angebracht, um die Länge des Rohres zu verkleinern, und hat eine Räumlichkeit von wenigstens 40 CC., während der weitere untere Theil des Rohres 20 bis 30 CC. fafst. — Bei der Verbrennung legt man das Rohr in die Rinne eines gewöhnlichen Gasverbrennungsofens; doch in Ermangelung eines solchen kann das Rohr recht wohl in einen messingenen Halter, wie (Fig. 6) *C* ihn zeigt, geschoben werden, und der auf einem gewöhnlichen Lampenstative angebracht werden kann, worauf die Erwärmung dann mittelst einer Spiritus- oder Gasflamme bewirkt wird.

In das Verbrennungsrohr legt man zuerst ein solches kohlensaures Salz, das bei gelinder Erwärmung leicht seine Kohlensäure fahren läfst, z. B. Magnesit, Bicarbonat von Natron, oder ein anderes der gleichen Art. Aus einem Rohre der oben erwähnten Länge, und ungefähr 30 CC. enthaltend, kann die Luft in zwei Wiederholungen mittelst der Kohlensäure aus 12 Grm. Magnesit oder Natronbicarbonat herausgetrieben werden. Vor das kohlensaure Salz wird ein kleiner Pfropf *a* von frisch ausgeglühtem Asbest hinuntergeschoben, darauf die Mischung von $\dot{H}g\ddot{S}$ mit der Graphitkohle eingelegt, die vor dem Wägen bei 130° getrocknet worden ist. Mehr als 1 Decigrm. der Kohle dürfte man in den meisten Fällen zu jedem Versuche nicht anzuwenden brauchen, und zur vollständigen Verbrennung reichen 3,5 bis 4 Grm. Quecksilbersalz gut aus. Die Mischung wird in einem trockenen Agatmörser bewerkstelligt, dann auf ein Stück Glanzpapier ausgeschüttet, von da in das gut ausgetrocknete Rohr, worauf der Mörser und das Papier von der anhängenden Mischung mit einer sehr kleinen Portion von Quecksilbersalz gereinigt werden. Vor die Mischung wird ebenfalls ein kleines Asbestpfröpfchen *b* eingeschoben, das bei seinem Niedergleiten den geringen Theil der Mischung

mitnimmt, der an den Seiten des Glases hängen könnte. Dieser Pfropf wird jedoch nicht weiter hinuntergedrückt, als dafs die Mischung mit einem Canale über sich ausgebreitet liegen kann. Der Rest des Rohres wird nun mit grobem Bimssteinpulver gefüllt, das mit einer concentrirten Lösung von $\dot{K}\ddot{C}r^2$ gekocht und zusammen mit derselben abgekühlt wurde, und das nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit und Abtropfen in noch feuchtem Zustande in das Rohr gelegt wird. In diesem Zustande absorbirt der sonach mit $\dot{K}\ddot{C}r^2$ getränkte Bimsstein vollständig und schnell die schwefelige Säure. Die übrigen Gase, Kohlensäure und Sauerstoff, werden absorbirt im Mefsrohre mittelst caustischem Kali und Gerbsäure. Zu diesem Zwecke wird das Rohr erst mit Quecksilber gefüllt und in der Quecksilberwanne umgestülpt; darauf mittelst einer am Ende umgebogenen Pipette so viel Kaliauflösung eingeführt (aus 1 Theil Kalihydrat und 2 Theilen Wasser bereitet), dafs die Kugel bis auf ungefähr 10 CC. damit gefüllt wird; worauf 15 CC. von einer gesättigten klaren Auflösung von Gerbsäure auf dieselbe Weise in das Rohr hineingebracht werden, so dafs die ganze Flüssigkeit ungefähr bei *E* schliefst.

Nachdem der Apparat sonach in Ordnung gebracht und das Verbrennungsrohr an den Stellen, wo die Erhitzung geschehen soll, mit dünnem Eisen- oder Kupferblech umgeben worden ist, wird das Verbrennungsrohr vom äufsersten Ende an, wo das kohlensaure Salz liegt, erwärmt. Wenn man nach auf gewöhnliche Weise bewerkstelligte Probe findet, dafs das Rohr ganz und gar mit Kohlensäure gefüllt sei, wozu nicht mehr als die Hälfte des kohlensauren Salzes verbraucht sein darf, wird die Mündung des Gasleitungsrohres unter das Absorptionsrohr eingeführt, worauf man die Stelle, an der die Mischung liegt, zuerst gelinde erwärmt, um die Feuchtigkeit aus dem Rohre zu jagen, die von dem kohlensauren

Salze sich hätte ansammeln können; man bringt es aber darauf schnell zu starkem Erglühen, und fährt fort zu erhitzen, bis die Gasentwickelung aufhört und die Flüssigkeitssäule im Mefsrohre nicht mehr sinkt. Dann erwärmt man den übrigen Theil des kohlensauren Salzes, worauf die Flüssigkeit im Rohre wieder zu sinken beginnt, aber auf derselben Höhe bleibt, nachdem das Verbrennungs- und Gasleitungsrohr aufs Neue mit Kohlensäure gefüllt worden ist. Das Mefsrohr wird nun aus der Wanne gehoben und gleich unter der Fläche einer gröfseren Wassermenge in einem Glasbecher geöffnet. Darauf wird mit gewöhnlicher Correction für den Stand des Barometers und Thermometers abgelesen.

In Bezug auf das Quecksilbersalz mufs angemerkt werden, dafs es so wenig als möglich Oxydulsalz enthalten darf, weil diefs theils sich verflüchtigt, theils bei einer weit niederen Temperatur zersetzt, als die, wobei die Zerlegung des Oxydsalzes stattfindet.

Nach dieser Methode habe ich die hier unten angeführten Quantitäten Stickstoff in Graphitkohle aus solchem Roheisen erhalten, dessen Kohlenstoffgehalt, mit Kupferchlorid bestimmt, 4,86 pC. zu sein befunden wurde, während der mittelst der Chromsäuremethode gefundene im Durchschnitt nur 4,332 pC. war.

Das Roheisen war übrigens von derselben Sorte, wie das, welches in den erst beschriebenen Versuchen zur Bestimmung des ammoniakbildenden Stickstoffs angewandt wurde.

1) 0,103 Grm. Graphitkohle gaben 11,2 CC. Stickstoff, als der Barometerstand war . . . . = 752^{mm}

Unterschied zwischen innerer und äufserer Wassersäule 200^{mm} . . . . = 14,7^{mm} Quecksilber

Temperatur . . . . = 15° C.

Corrigirter Stickstoffgehalt 10,32 CC. = 0,013 Grm. . . . . = 0,61 pC. von dem Gewichte des Roheisens.

2) 0,09 Grm. Graphitkohle gaben 9,6 CC. Stickstoff als der Barometerstand war . . . . = 756mm

Unterschied zwischen innerer und äufserer Wassersäule 210mm . . . . = 15mm Quecksilber

Der corrigirte Stickstoffgehalt 8,9 CC. = 0,0112 Grm. . . . . = 0,60 pC. von dem Gewichte des Roheisens. Die Mittelzahl also 0,605.

Wenn man nun zu dem hier gefundenen Stickstoffe diejenige Menge addirt, die als Ammoniak auftrat, als das Roheisen in Kupferchlorid aufgelöst wurde, so macht die Totalmenge des Stickstoffes in diesem Roheisen 0,708 pC. aus.

Addirt man andererseits den Stickstoff der Graphitkohle zu dem mittelst der Chromsäuremethode gefundenen Kohlenstoffe des Eisens, nämlich 4,332 + 0,605, so findet man, dafs die Summe 4,937 sehr nahe dieselbe Zahl ist, welche die Menge des Kohlenstoffes, nämlich 4,86, angiebt, die mittelst Kupferchlorid erhalten wurde.

Es läfst sich also aus den hier angeführten Resultaten auch eine der Ursachen erkennen, wefshalb der Kohlenstoff des Roheisens, bestimmt durch Kupferchlorid, fast immer zu hoch ausfällt.

Ueber Umbildung der Krystalle;

von *W. Sauber.*

(Dazu Fig. 7 bis 9 auf Tafel I.)

Wir wissen durch verschiedene Versuche, — ich erinnere nur an jene von Frankenheim, Pasteur, Senarmont, le Blanc, Wakernagel, Weber u. A.*) —, dafs

*) Frankenkeim in Pogg. Ann. XXXVII, 518; Kopp in diesen Annalen XCIV, 118; Senarmont in Pogg. Ann. C, 162 und

durch Zugabe verschiedener Substanzen zur Mutterlauge, in welcher sich Krystalle ausgebildet haben, häufig eine Umgestaltung der schon gebildeten Krystalle bedingt wird. — Die Aufgabe, welche ich mir stellte, war : die Umbildungsprocesse bei künstlichen Krystallen so zu verfolgen, dafs dadurch nicht nur die Frage nach der geometrischen Gestalt krystallinischer Theilganze angeregt wird, sondern dieselben auch durch das Experiment, zum Theile wenigstens, isolirt werden können. — Am Alaune, der wohl am meisten studirt worden ist, habe ich diese Umbildungen am augenfälligsten beobachtet, und verweile diefsmal bei der Beschreibung *der Ammoniakalaun-Krystalle.*

Ich hatte in einer neutralen Ammoniakalaunlösung einen Krystall, als Octaëder ausgebildet, gezogen. Um an diesem wasserklaren, ganz symmetrischen Individuum die Umbildung bei einwirkender Säure zu studiren, setzte ich der Alaunlösung eine bestimmte Quantität concentrirter Schwefelsäure zu; das Octaëder war (bei constanter Temperatur der Umgebung) nach zwei Tagen in allen Richtungen von Rissen durchfurcht. Der Krystall hatte seine frühere Cohäsion theilweise verloren.

Nach ungefähr 14 Tagen waren diese Risse wieder verschwunden, und auf den abwechselnden Octaëderflächen (die parallelen mitgezählt) ergänzten sich die Würfelecken, der Krystall war in diesen Richtungen sehr leicht spaltbar.

Compt. rend. XLIII, 799; Pasteur in Compt. rend. XLIII, 797; Frankenheim in Pogg. Ann. XXXVII, 638; Senarmont in Ann. chim. phys. XXXIII, 382, ferner in Compt. rend. XLIII, 795, Pogg. Ann. C, 158; Frankenheim's Cohäsionslehre 1835, S. 357 und Pogg. Ann. XXXVII; le Blanc in Journal de Physique 1788, XXXIII, 374; Wackernagel in Schweigger-Seidel's Journal und Weber in Pogg. Ann.

Kaum war der Würfel vollständig ausgebildet und wasserklar geworden, so zeigten sich, nach neuer Zugabe der Säure, Abstumpfungen sämmtlicher Würfelkanten, die Durchsichtigkeit des Individuums wurde getrübt und zahlreiche Risse schienen Zeugen sehr geringer Cohäsion zu sein. Diefs bestätigte aber die genauere Prüfung nicht, denn der Krystall war viel cohärenter, als diefs bei der Umbildung vom Octaëder zum Würfel der Fall war. — Jetzt erst, nach völliger Entwickelung der Rhombendodecaëderflächen, traten die Abstumpfungsflächen der Würfelecken durch das Octaëder hervor. Die Combinationsflächen des [111] und [110] waren ganz klar und normal ausgebildet, während sich bald auf den [100] Flächen, den Diagonalen entsprechend, Furchen eingezeichnet zeigten. — Nach mehreren Wochen hatten sich diese genannten diagonalen Furchungen so tief ausgehöhlt, dafs sämmtliche Würfelflächen als Ebenen verschwanden; an ihrer Stelle ragten, in Reihen geordnet, die Octaëderecken hervor, deren Eckpunkte in *eine* Ebene fielen. — Die [110] und [111] Flächen waren indessen ganz klar geblieben, ohne Risse oder Furchungen zu zeigen, und bildeten einen Rahmen um die dominirende Form des Würfels, so dafs man theilweise an den Seitenkanten unter dem Rahmen die ausgebildeten Octaëderecken frei neben einander liegen sah. — Ein kleiner Krystall von doppelt-chromsaurem Kali, welchen ich unter den Rahmen der [111] und [110] Flächen gleiten liefs, schwamm rings um den Kern bei dem, aus der Flüssigkeit genommenen Krystall, so dafs also augenfällig der vollkommen ausgebildete Kern sich von dem äufseren Rahmen losgelegt hatte.

In dieser Gestalt erhielt sich der Krystall einige Monate ohne namhafte Veränderung; als ich aber ein Uebermafs von concentrirter Schwefelsäure neuerdings zufügte, wurde auch die Klarheit der [110] und [111] Flächen getrübt, es zeigte

sich auf beiden eine verschiedene Anordnung, und wie ich sicher annehme, verschiedene Gestaltung der constituirenden Krystalltheilchen. — Während nämlich auf den sonst spiegelglatten [111] Flächen trianguläre Vertiefungen eingeätzt waren, zeigten sich auf sämmtlichen [110] Flächen lineare Streifungen, immer in der Richtung der längeren Rhombusdiagonale, welche der oblongen Combinationsfläche entspricht. Nachdem sich nun der Krystall über ein Jahr in dieser sehr saueren Lösung befand, war seine Gröfse um weniges von der des ursprünglichen Octaëders verschieden; nur der Rahmen der Combinationsflächen war dicker geworden, die [111] Flächen hatten sich ausgedehnt, die des [110] hatten dadurch fast quadratische Form erhalten, und die [100] Flächen waren gegen den Rand der [110] Flächen hin wieder zu *einer* continuirlichen Ebene ergänzt. Noch ist zu bemerken, dafs die blofsgelegten Octaëderecken wieder abgestumpfte Ecken zeigen. Die [110] Flächen des äufseren Rahmens sind auf der inneren Seite, senkrecht gegen die äufsere Furchung, gestreift. Nun scheint nicht wahrscheinlich, dafs, wie Octaëder offenbar die Kerngestalt des Würfels bilden, ebenso auch den Rahmen der genannten Combinationsflächen zusammensetzen, denn wäre diefs der Fall, so müfste bei der beschriebenen Hervorrufung der Elementarmolecule sich auf allen Flächen dieselbe Gestaltung zeigen. — Die Beobachtung widerspricht dieser Nothwendigkeit direct, und ich glaube auf diesem Wege zu dem mir wenigstens interessanten Resultate gelangt zu sein, dafs nicht nur in analoger Weise, wie Hauy den Aufbau der Krystalle beschrieb, die Natur ihre Kräfte beim Acte der Krystallisation wirksam zeige, sondern dafs auch, wie Neumann in seinen krystallonomischen Beiträgen darauf hinweist, diese Kraftäufserung, dieser Zug der Molecule in zu den zu Grunde liegenden Axensystemen nor-

malen Richtungen statt habe. — Ja noch mehr, dafs den einzelnen Combinationsflächen verschiedene Krystallformen desselben Systemes angehören, mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften, mit verschiedener Cohäsion, insbesondere verschiedener Leitungsfähigkeit und besonderem optischem Verhalten *).

Ich untersuchte auf den Flächen [111] und [110] meines Krystalles die Reflexionsbilder, welche Brewster **) nach vorgenommener Aetzung beobachtete, und fand, dafs die genannten Flächen unmittelbar diese Erscheinungen zeigten. — Auch an schön ausgebildeten Chromalaunkrystallen wiederholte ich mit bestem Erfolge die erwähnten Erscheinungen, die in weiterem Verfolge zur Kenntnifs der Form der constituirenden Theilganzen sehr instructiv erscheinen ***).

---

*) Fig. 7 ist der ganze Krystall im Zustande der gröfsten Zersetzung. Fig. 8 zeigt die Aetzstellen auf den [111] Combinationsflächen. Bei Fig. 9 zeigt *a b c d* die Form der eingeätzten Vertiefungen auf den [111] Combinationsflächen, sowie ihre symmetrische Stellung, die Ecken normal zu den Dreiecksseiten.

**) Philosophical Magazine and Journal of Science 1853, p. 20, II. On the Optical Figures produced by the Disintegrated Surfaces of Crystals.

***) Was die Wirkung der Krystallisationskraft in den Richtungen des der Grundform zugehörigen Axensystemes betrifft, glückte es mir, den directen Beweis im Experimente zu erhalten. — Mit der Analyse von Silicaten beschäftigt, hatte ich die mit (NaO, KaO)CO_2 aufgeschlossene Probe in einem geräumigen Becherglase in verdünnter Salzsäure gelöst. — Als ich nach einigen Wochen das Glas hervorholte, war die ganze Masse zu einer sehr leicht beweglichen, ich möchte sagen flüssigen Gallerte verdichtet, und in ihr ein Himmel von Krystallsternen in symmetrischster Form ausgebildet; ich sage von Krystallsternen, denn die kleinen Würfel

Stauroscopische Messungen;

von *Demselben.*

Kaliumeisencyanid. — Kopp beschreibt im Jahresbericht für 1850, 359 die Krystalle von Kaliumeisencyanid als dem 2- + 1gliedrigen Systeme zugehörig. Seiner Ansicht trat Rammelsberg bei (siehe Rammelsberg's Handbuch der krystallographischen Chemie, S. 222), so wie auch beide die Zwillingsbildung als das gewöhnlichste Vorkommen angeben. — Schabus dagegen erkannte das System als zweigliederig (Schabus, Sitzungsberichte d. Academie d. Wissenschaften zu Wien 1850, Mai, 582). Ihm trat v. Kobell bei (siehe Gelehrte Anzeigen der königl. bayr. Acad. d. Wissenschaften 1856, 23. Juli). — Da es mir glückte, eine Anzahl ganz aus-

---

von KaCl hatten sich so regelmäfsig um Einen, welcher das Centrum der Sphäre war, zu einem trigonalen (rechtwinkeligen) Coordinatensysteme aggregirt, dafs man ohne Loupe kaum unterschied, wie die Axen aus lauter einzelnen Würfeln bestanden, welche so an den Ecken des Stammwürfels und unter sich angesetzt waren, dafs sie Gerade (Axen) bildeten.

Nicht *ein* Kreuz konnte ich wahrnehmen, unter den in der Matrix schwebenden Systemen, an welchem statt je *einem* Krystalle, zwei oder drei aggregirt gewesen wären, so dafs ein Theil der Axen dicker oder überhaupt irgendwie unregelmäfsig ausgebildet gewesen wäre.

In linearer Ausdehnung betrug ein Axensystem $^1/_4$ bis $^3/_4''$. Unter den vielen Bewunderung erregenden Bildungen der anorganischen Natur, insbesondere aus der Krystallwelt, war mir bis dahin noch niemals ein analoges Vorkommen bekannt gewesen, weil bei dieser Erscheinung die Zartheit des Gebildes bei gröfster Klarheit der Kraftäufserung (was ihre Richtung, die Art der Aggregation beim Krystallisationsacte betrifft) nicht minder überraschend entgegen tritt, als die Einfachheit der Symmetrie.

gebildeter wasserklarer Krystalle dieses Salzes zu ziehen, so untersuchte ich dieselben im Stauroscop, theils um über das Krystallsystem Aufschlufs zu erhalten, theils um die noch nicht gegebenen stauroscôpischen Messungen der Pyramidendreiecke zu geben. — Die Resultate meiner Untersuchung sind:

1) Das Krystallsystem aller von mir untersuchten Kaliumeisencyanidkrystalle ist zweigliederig.

2) Die von mir gebildeten Krystalle theils tafelförmig, theils mit dominirendem Prisma, sind keine Zwillingskrystalle.

3) Die stauroscopische Messung des Pyramidendreieckes gab bei horizontaler Einstellung der Kanten, wenn *ac* die Basiskante ist, eine Drehung von 39 bis 40° nach rechts, die directe Messung auf der stumpferen Polkante 25 bis 26° nach rechts, während der Drehwinkel auf der spitzeren Polkante sich zu 19 bis 20° direct ergab. — Auf den der Prismenaxe parallelen Schnittflächen zeigte sich das Kreuz stets in normaler Stellung.

Neutrales salpetersaures Uranoxyd. — Zweigliedriges Krystallsystem (Rammelsberg's krystallographische Chemie, S. 122). Bei horizontaler Einstellung der schärferen Endkante des Pyramidendreieckes betrug die Drehung 40°. Die beiden anderen Drehwinkel habe ich nicht direct gemessen, da sie aus dem gegebenen Datum sicherer ableitbar sind, als diefs durch die genaue directe Einstellung der sehr kleinen Kanten der Fall wäre.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak. — Das System ist zwei- und eingliederig (siehe Gmelin's Handbuch der Chemie, dritte Auflage); der Drehwinkel am Prisma wurde gemessen, derselbe betrug 16°.

Ferner untersuchte ich den *hippursauren Kalk* in wohlausgebildeten Krystallen. Schabus entgegen habe ich entschieden erkannt, dafs das System kein zweigliedriges, sondern ein zwei- und eingliedriges sei. Ich bestimmte den

Winkel der Drehung im Stauroscop auf beiden Prismenflächen zu 9⁰.

Eisenvitriol. — Krystalle mit dominirend prismatischer Ausbildung, scharfkantig, und wasserklar, hatte ich gezogen, um das Eigenthümliche dieser Krystalle nach v. Kobell's Angaben zu erproben, dafs sich nämlich dieselben, stauroscopisch untersucht, der Kantenmessung entgegen, als ein- und eingliedrige zeigen, und fand die Bestätigung dieser Angabe. Bei Einstellung der spitzeren Prismenkante war der Drehwinkel 38⁰ nach rechts, an der stumpferen Kante 20⁰ nach links.

Krystalle aus Mischungen von Eisen- und Kupfervitriol hatte ich gezogen in wohl ausgebildeten Individuen, um nach Relationen zu forschen zwischen Aenderung der optischen Eigenschaft bei gleichbleibendem Krystallsystem, aber verschiedener Constitution der Individuen.

Die Mischungen wurden immer mit Mutterlaugen gemacht.

I. Ein Volumen Eisenvitriol mit 2 Vol. Kupfervitriol. Krystallform : vollständig ausgebildete Hendyoëder. Der Drehwinkel zu beiden Seiten der eingestellten stumpferen Prismenkante war 19⁰. Die krystallographische Bestimmung ist also hier mit der optischen Diagnose im Einklange.

II. 3 Vol. Kupfervitriol mit 1 Vol. Eisenvitriol; die Hendyoëder zeigten auch hier wieder auf beiden Seiten der Prismenkante gleiche Drehwinkel, und zwar : 15 bis 16⁰.

III. 2 Vol. Eisenvitriol mit 1 Vol. Kupfervitriol; die Hendyoëder zeigten zu beiden Seiten der vertical eingestellten Prismenkante diefsmal den Drehwinkel zu : 25⁰. — Bei Einstellung der Endfläche zeigte sich das Kreuz normal, nach den Diagonalen derselben. Die horizontale Einstellung der Endflächenkanten ergab jedesmal eine Drehung von 40⁰.

IV. 1 Vol. Kupfervitriol und 1 Vol. Eisenvitriol; bei diesen Krystallen zeigte die stauroscopische Messung wieder

das ein- und eingliederige System an, indem der Drehwinkel auf der einen Seite der stumpferen Prismenkante sich zu 20°, der auf der anderen Seite zu 15° ergab.

Die kürzere Endflächendiagonale senkrecht eingestellt drehte 9 bis 10°.

Ueber die Azelaïnsäure;

von *A. E. Arppe.*

In der Abhandlung, welche Laurent im Jahre 1837 über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Oelsäure veröffentlichte *), beschrieb er unter anderen eine Säure, die er *Azelaïnsäure* benannte. Er fand sie neben der Korksäure und einem öligen Körper in dem in Wasser schwerlöslichen Theil der festen Oxydationsproducte der Oelsäure. Indem er, um die Korksäure zu reinigen, diesen Theil, der eine feinkörnige Masse ausmachte, mit Aether schüttelte, bekam er in der Lösung einen Körper, welcher leichter schmelzbar als die Korksäure war. Er führt einiges über seine Eigenschaften an, sagt aber ausdrücklich, dafs er keine Gewifsheit habe, die so gewonnene Azelaïnsäure sei frei von Korksäure gewesen. Dennoch analysirte er dieselbe und gab ihr die Formel $C^{20}H^{18}O^{5}$.

Als im Jahre 1840 die fetten Säuren im Laboratorium zu Giefsen untersucht wurden, übernahm Bromeis das Studium der Producte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf fette Körper entstehen, hauptsächlich in der Ab-

---

*) Ann. chim. phys. LXVI, 154 (diese Annalen XXVIII, 257).

sicht, die Angaben Laurent's einer genauen Prüfung zu unterwerfen *). Er wurde daher auch veranlafst, die Korksäure mit Aether zu behandeln. Als er aber die Aetherlösung stufenweise abdampfte, erhielt er aus dem letzten Theil derselben eine Säure, die der ungelöst gebliebenen Korksäure vollkommen gleich war und deren Silbersalz hinsichtlich der Zusammensetzung dem aus der Korksäure dargestellten sehr nahe kam. Die Existenz der Azelaïnsäure betrachtete Bromeis in Folge dieser Verhältnisse als zweifelhaft, und wahrscheinlich ist es seinen Angaben zuzuschreiben, dafs man später diese Säure sehr wenig beachtet hat. Sogar in den gröfseren Lehrbüchern der organischen Chemie, wie in denjenigen von Löwig und Gerhardt, findet man sie gar nicht erwähnt; nur Berzelius führt die Angaben Laurent's vollständig an, ohne die von Bromeis erhobenen Zweifel zu berücksichtigen.

Bei der ausführlichen Untersuchung über die zweibasischen Säuren der Reihe $C^nH^{n-2}O^8$, welche Wirz im Jahre 1857 ausführte **), bemerkte er eine die Korksäure begleitende, in Aether leicht lösliche Säure, welche aus feinen, weifsen, zart sich anfühlenden Körnchen bestand, schon bei 98^0 schmolz und an die Azelaïnsäure Laurent's erinnerte. Aus Mangel an Material war Wirz nicht im Stande, die Säure näher zu studiren.

Aus chinesischem Wachs hat Buckton mit Salpetersäure eine Säure gewonnen, die er *Anchoïnsäure* genannt hat ***) und deren Identität mit der von Wirz beschriebenen *Lepargylsäure* schon in dem Jahresbericht für 1857, S. 303 hervorgehoben wird.

---

*) Diese Annalen XXXV, 86.

**) Diese Annalen CIV, 257.

***) Journ. f. pract. Chemie LXXIII, 36.

Die vorliegende Untersuchung wird beweisen, dafs die Azelaïnsäure Laurent's, deren Namen Berzelius in *Apelaïnsäure* veränderte, die Lepargylsäure von Wirz und somit auch die Anchoïnsäure von Buckton identisch sind, soviel nämlich Gemische verschiedener Substanzen identisch sein können. Denn alle diese Namen bezeichnen den festen Körper, welcher die aus den Fetten gewonnene rohe Korksäure sehr gewöhnlich begleitet, und sich dadurch auszeichnet, dafs er leichter schmelzbar, in Aether leichter, in Wasser schwerer auflöslich als die Korksäure ist. Die abweichenden Angaben der verschiedenen Chemiker, die speciellen Eigenschaften dieses Körpers betreffend, rühren davon her, dafs man bis jetzt denselben nur in einem sehr unreinen Zustande gekannt hat.

Unter den zu Gebote stehenden gleichbedeutenden Benennungen bin ich geneigt, der von Laurent benutzten den Vorzug zu geben, hauptsächlich defshalb, weil sie die älteste ist und nicht weniger zweckmäfsig als die später eingeführten zu sein scheint. Der Kürze halber könnte man vielleicht Azelsäure statt Azelaïnsäure sagen.

Wiewohl ich noch nicht bestimmt angeben kann, aus allen welchen Fetten diese Säure bei der Oxydation mit Salpetersäure sich bildet, kann doch die Vermuthung ausgesprochen werden, dafs sie vorzugsweise aus den fetten Säuren, welche *nicht* zur Reihe $C^nH^nO^4$ gehören, entsteht. Bis jetzt ist sie aus der Oelsäure, dem Mandelöl, dem Ricinusöl, den Verseifungsproducten des Cocosöles (Wirz) und dem japanesischen Wachse (Buckton) dargestellt worden; dagegen erhält man sie nicht aus Wallrath, noch aus Bienenwachs, und eine käufliche Stearinsäure lieferte davon nur eine sehr geringe Menge, offenbar von anhängender Oelsäure herrührend.

Das vortheilhafteste Material zur Gewinnung der Azelsäure habe ich in dem Ricinusöl gefunden. Die Darstellung

zerfällt in drei Operationen : die erste besteht in der Oxydation des fetten Körpers vermittelst Salpetersäure, wobei die Azelsäure neben verschiedenen anderen Säuren gebildet wird und in der sauren Auflösung sich findet; die zweite bezweckt die Trennung der in Wasser schwerlöslichen Oxydationsproducte von den leichtlöslichen, und giebt als erstes Product eine feinkörnige Masse, welche Korksäure, Azelsäure und ein saures, von den festen Säuren nur mit Schwierigkeit zu trennendes Oel enthält. Durch die dritte Operation werden diese drei Substanzen von einander geschieden und die Azelsäure, sowie die Korksäure in reinem Zustande gewonnen. Die zwei erstgenannten Operationen sind so oft ausführlich beschrieben worden, dafs ich dieselben hier füglich übergehen und auf die oben citirte Abhandlung von Laurent, sowie auf meine früheren Mittheilungen in diesen Annalen*) verweisen kann.

Jenes rohe Product, welches Korksäure, Azelsäure und das flüssige Oel enthält, bildet den eigentlichen Ausgangspunkt für die Gewinnung der reinen Azelsäure. Die Masse kann von den leichter löslichen Säuren durch Waschen mit kaltem Wasser vollständig befreit werden; besonders gelingt diefs, wenn man sie erst schmilzt und pulvert und dann mit Wasser behandelt. Durch öfteres Umkrystallisiren gelangt man natürlicher Weise zum selben Ziel. Auf welche Weise man nun auch die schwerlösliche Masse behandelt haben mag, mufs sie erst getrocknet und, Falls es nicht früher geschah, geschmolzen und dann zu feinem Pulver gerieben werden. Dieses Pulver bringt man in einen Stehkolben, übergiefst es darin mit ungefähr dem doppelten Volumen Aether — eine Quantität, die nur einen geringen Theil davon aufzulösen vermag. Man schüttelt den Kolben fleifsig

*) Bd. CXV, 143 u. CXX, 289.

um und giefst nach einer Weile die klare Lösung in eine Kochflasche ab, woraus der Aether abdestillirt wird. Der Rückstand wird in warmem Wasser aufgelöst und für sich hingestellt. Das in Aether ungelöst gebliebene Pulver wird mit dem überdestillirten Aether von Neuem behandelt, die Lösung abgegossen und der Aether durch Destillation von dem Aufgelösten entfernt, welches in Wasser wieder aufgelöst wird. Diese Operationen werden mehrere Mal wiederholt. Wenn man auf diese Weise verfährt, die verschiedenen Aetherlösungen jede für sich abdestillirt und das gewonnene Extract in warmem Wasser auflöst, wird man bemerken, dafs die ersten Aetherauszüge eine Zeit flüssig bleiben und mit Wasser behandelt eine bedeutende Menge Oel abscheiden, welches zum gröfsten Theil ungelöst bleibt und mit einer Pipette separirt werden kann. Die wässerigen Lösungen erstarren allmälig zu krystallinischen Massen. Aus den späteren Lösungen der Aetherauszüge scheiden sich keine Oeltropfen mehr ab; die Lösungen sind aber trübe und gestehen beim Erkalten krystallinisch; nachher kommen doch einige Lösungen, welche keine deutlichen Krystalle, sondern körnige oder pulverförmige Niederschläge liefern, bis endlich in den folgenden und letzten Lösungen der Aetherauszüge krystallinische Niederschläge von Neuem zum Vorschein kommen. Die ersten Krystallisationen bestehen aus Azelaïnsäure; die körnigen Niederschläge sind Gemenge von dieser und der Korksäure; zuletzt tritt die Korksäure, von der Azelsäure befreit, krystallinisch und fast vollkommen rein auf. Diese Reactionen sind so constant, dafs man derselben sich bedienen kann, um zu beurtheilen, wie lange man mit der Aetherbehandlung fortfahren soll: sobald nämlich das körnige Pulver sich zeigt, ist fast alle Azelsäure ausgezogen und man kann das Extrahiren mit dem Aether abbrechen, wenn man nicht beabsichtigt, die Korksäure auch zugleich darzustellen, in welchem

Falle man mit der Aetherbehandlung fortfährt, bis man von Neuem Krystalle bekommt, wonach der Rückstand im heifsen Wasser gelöst wird. Beim Erkalten schliefst daraus eine schöne Krystallisation von reiner Korksäure an.

Die Aetherauszüge, welche sämmtlich in Wasser aufgelöst und von dem Oel so genau wie möglich befreit wurden, geben, wie gesagt, beim Erkalten reichliche und deutliche Krystallisationen von Azelsäure. Läfst man aber dieselben vollständig erkalten, so verändern sie sich allmälig, indem sich dann ein pulverförmiger Körper absetzt, welcher die kleinen Krystalle begleitet und der ganzen Masse ein unkrystallinisches Ansehen ertheilt. Es ist leicht darzuthun, dafs dieses Pulver nichts anderes als das schon erwähnte Gemenge von Korksäure und Azelsäure ist. Um die unzeitige Ausscheidung desselben zu verhindern, ist es zweckmäfsig, die Krystallisationen der Azelsäure auf einem Filter zu sammeln, so lange sie noch warm sind und das weifse Pulver, welches leichter löslich als die Azelsäure ist, sich in der Auflösung hält. Nachher scheidet es sich in der Mutterlauge ab. Die auf dem Filter vereinigten Krystallisationen der Azelsäure löst man noch einmal in heifsem Wasser auf und erhält beim Erkalten eine ausgezeichnete Krystallisation in grofsen perlmutterglänzenden Blättern. Was das in der Mutterlauge abgeschiedene Pulver betrifft, so wird dasselbe auf ein Filter genommen, getrocknet, geschmolzen und gepulvert; mit kaltem Aether auf die angeführte Art behandelt zerfällt es in seine Bestandtheile : Korksäure und Azelsäure. Hier mag im Vorbeigehen bemerkt werden, dafs ich bei den Untersuchungen über die Oxydationsproducte der Fette niemals eine körnige oder pulverförmige Substanz gefunden habe, die nicht durch die hier beschriebene fractionirte Behandlung mit Aether in krystallinische Säuren sich zerlegt hätte.

Die in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirende Azelsäure, welche etwas über 100° schmilzt, ist noch nicht vollkommen rein. Denn wenn ihr auch keine Korksäure mehr anhängt, so ist sie doch von dem oft erwähnten öligen Körper noch immer verunreinigt und kann nur durch wiederholte fractionirte Behandlungen mit Aether von demselben völlig befreit werden. Bei der zweiten Behandlung geben die ersten Aetherauszüge, in Wasser gelöst, gewöhnlich noch einige Oeltropfen, welche man abscheidet, die folgenden dagegen trübe und nur ausnahmsweise die letzten wasserklare Lösungen. Die Krystallisationen, welche ungefähr bei 104° schmelzen, werden gesammelt und noch einmal mit Aether extrahirt. Man bekommt nunmehr keine Tropfen von dem flüssigen Oel, das doch seine Gegenwart dadurch verräth, dafs die Wasserlösungen von den ersten Aetherauszügen trübe oder unklar sind. Die späteren Lösungen sind dagegen ganz wasserklar und enthalten eine Azelsäure, welche bei 106° schmilzt und ihren Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Das beste Criterium für die Reinheit derselben hat man theils in dem constanten Schmelzpunkt, theils darin, dafs sie mit warmem Wasser behandelt eine ganz klare Lösung liefert, die auch beim Erkalten nicht im Geringsten trübe oder opalisirend wird.

Die Azelaïnsäure krystallisirt beim Erkalten einer warmen, mäfsig concentrirten wässerigen Lösung theils in grofsen Blättern, theils in abgeplatteten Nadeln von bedeutender Länge. Die Lösung wird von diesen Nadeln von der Oberfläche an bis zum Boden des Gefäfses dicht durchzogen, und man kann Krystalle beobachten, die ein paar Zoll lang sind. Die Krystalle sind durchsichtig, wasserklar und glasglänzend; bestimmbare Formen wird man aber schwerlich unter diesen Nadeln aufsuchen können. Wenn man aber eine sehr ver-

dünnte Lösung erkalten läfst, erhält man kleinere Krystallblätter, welche unter dem Mikroscope verschiedene Formen erkennen lassen; nämlich 1) sehr schiefe rhombische Flächen, deren spitze Winkel ungefähr 22⁰ betragen, die stumpfen aber so verändert sind, dafs die Täfelchen die Form des Querschnittes einer Linse darstellen; 2) quadratische Tafeln, durch Abstumpfungen der Winkel der rhombischen Flächen entstanden; 3) abgeplattete dünne Prismen, an den Enden von Flächen zugespitzt, welche unter einem Winkel von 127⁰ zusammenstofsen und mit den Prismaflächen 117⁰ bilden. Der Winkel von 127⁰ ist oft durch eine Fläche ersetzt. Die besten Krystalle erhält man in der Evaporationsglocke aus einer alkoholischen Lösung der Säure. Es bilden sich dabei wasserklare Krystalle mit glänzenden Flächen und scharfen Winkeln, die aber noch nicht so vollständig auftraten, dafs sie sich zu einer Messung geeignet hätten. Die krystallographische Bestimmung wird noch dadurch erschwert, dafs bei diesen, sowie an den mikroscopischen Krystallen, gekrümmte Flächen sehr häufig vorkommen. Die Spaltbarkeit ist ganz deutlich in zwei auf einander senkrechten Richtungen.

Die Azelsäure ist in Wasser sehr schwer löslich; bei 15⁰ braucht sie kaum weniger als 700 Th. Wasser, um aufgelöst zu werden; in heifsem Wasser löst sie sich dagegen ohne Schwierigkeit; beim Erkalten gesteht die Lösung sehr bald zu einer blätterig-krystallinischen Masse. Die Lösung kann in der Wärme schwerlich ohne Verlust von Säure abgedampft werden; zur Bestimmung der Löslichkeit wurde sie defswegen im Schwefelsäureexsiccator eingetrocknet. In Aether ist die Säure viel leichter auflöslich, am leichtesten löst sie sich in Alkohol.

Der Schmelzpunkt der Azelsäure liegt nach mehreren und, wie ich glaube, genauen Bestimmungen bei 106⁰. Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Säure zu einer krystalli-

nisch-blätterigen Masse. Die Azelsäure ist bei einer höheren Temperatur flüchtig, kann aber in einer Retorte nur zum Theil unzersetzt überdestillirt werden; ein grofser Theil wird in der Retorte zerstört und in eine braune humusähnliche Substanz verwandelt, wobei aufserdem eine geringe Menge eines öligen Körpers entsteht. Die Dämpfe der Azelsäure wirken eingeathmet erstickend und reizen zum Husten, doch nicht so heftig, wie z. B. die Dämpfe der Bernsteinsäure. Angezündet brennt sie mit einer leuchtenden Flamme und verschwindet ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Sie schmeckt nur schwach, reagirt aber ganz deutlich sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Die Zusammensetzung der Azelsäure habe ich aus nur Einer Elementaranalyse hergeleitet; da aber das Ergebnifs derselben durch die Untersuchung mehrerer Salze bestätigt wird, kann die Formel der Säure als vollkommen sicher festgestellt betrachtet werden.

Bei der Analyse wurden 0,432 Grm. der geschmolzenen Säure mit Kupferoxyd verbrannt; es wurden daraus 0,911 Grm. Kohlensäure und 0,337 Grm. Wasser erhalten.

Hieraus leitet sich die Formel $C^{18}H^{16}O^{8}$ ab, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

			gefunden
C^{18}	108	57,45	57,51
H^{16}	16	8,51	8,67
O^{8}	64	34,04	33,82
	188	100,00	100,00.

Das Silbersalz hat folgende Zusammensetzung:

			gefunden	
C^{18}	108	26,86	27,35	27,28
H^{14}	14	3,48	3,46	3,56
O^{8}	64	15,93	15,64	15,40
Ag^{2}	216	53,73	53,55	53,76
	402	100,00	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung der Azelsäure ist demnach ganz dieselbe, welche Wirz für die Lepargylsäure und Buckton für die Anchoïnsäure gefunden haben.

Bevor ich zur speciellen Beschreibung der Salze übergehe, mögen einige Bemerkungen über dieselben und die Reactionen der Azelsäure vorausgeschickt werden. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser auflöslich, am schwierigsten löst sich das Kalksalz; die eigentlichen Metallsalze sind im Allgemeinen unlöslich; die Natron- und Barytsalze können in deutlichen Krystallen erhalten werden. Das normale Ammoniaksalz scheint in fester Form nicht existiren zu können. Aufser den normalen zweibasischen Salzen kann man mit einigen Basen saure Salze darstellen. Basische und Doppelsalze sind noch nicht erhalten worden. Die Salze werden alle von verdünnter Salpetersäure und Salzsäure zersetzt, wobei sich die Azelaïnsäure krystallinisch ausscheidet. In den neutralen Lösungen der Salze giebt Chlorcalcium bei hinreichender Concentration einen reichlichen Niederschlag, welcher auch in sehr verdünnten Auflösungen allmälig und zwar krystallinisch sich absetzt. Eisenchlorid bringt einen ziegelfarbigen, Kupfervitriol einen blaugrünen, Chlorbaryum keinen Niederschlag hervor.

Das *Kalisalz*, $C^{18}H^{14}O^8Ka^2 + 4\,HO$, effloresciren im Exsiccator zu einer warzigen Masse und krystallisirt endlich aus der syrupdicken Mutterlauge in feinen, weichen, scheibenförmig zusammengruppirten Nadeln, verwittert und wird bei 100^0 wasserfrei.

Das *Natronsalz*, $C^{18}H^{14}O^8Na^2 + 2\,HO$, bildet im Exsiccator glasglänzende, durchsichtige, grofse Blätter.

Ein anderes Natronsalz, $C^{18}H^{14}O^8Na^2 + C^{18}H^{15}O^8Na$, entsteht nach unvollständiger Sättigung der Säure als eine efflorescirende körnige Krystallisation.

Barytsalze. — Mit dem Baryt kann man drei verschiedene Verbindungen von Azelaïnsäure erhalten. 1) Wenn man eine warme Lösung der Säure mit einer warmen concentrirten Lösung von Barythydrat neutralisirt, so entsteht ein reichlicher körniger Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C^{18}H^{15}O^{8}Ba + C^{18}H^{14}O^{8}Ba^{2}$ ausgedrückt wird. Die Verbindung ist sehr constant und kann durch Auflösen in Wasser in deutlichen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden.

2) Als der erwähnte körnige Niederschlag mit heifsem Wasser gewaschen wurde, blieb die Verbindung $C^{18}H^{14}O^{8}Ba^{2}$ als ein körniges Pulver ungelöst zurück.

3) Behandelt man kohlensaure Baryterde mit Azelaïnsäure im Kochen, so bildet sich die Verbindung $C^{18}H^{15}O^{8}Ba$ als ein schweres Pulver, während die Lösung ein krystallisirendes, noch nicht näher untersuchtes Salz enthält.

Das *Strontiansalz*, $C^{18}H^{14}O^{8}Sr^{2} + 4HO$, bildet ein schweres Pulver, welches sich ohne Schwierigkeit in warmem Wasser auflöst und beim Erkalten sich nicht wieder abscheidet. Beim Verdampfen der Auflösung scheiden sich allmälig dünne krystallinische Krusten auf der Oberfläche und ein leichtes Krystallpulver auf dem Boden des Gefäfses ab. Versucht man die Lösung im Exsiccator zu verdampfen, so bekommt man eine weifse körnige Krystallisation, welche nur 2 Aeq. Wasser enthält.

Das *Kalksalz*, $C^{18}H^{14}O^{8}Ca^{2}$, durch Zersetzen von kohlensaurem Kalk oder Chlorcalcium entstanden, bildet ein sehr schwerlösliches Pulver.

Das *Talksalz*, $C^{18}H^{14}O^{8}Mg^{2} + 6HO$, verhält sich dem Strontiansalz sehr ähnlich; wie dieses ist es in kaltem und warmem Wasser fast gleich auflöslich und giebt beim Verdampfen in der Wärme unter theilweiser Zersetzung krystallinische Krusten, in der Evaporationsglocke ein feines

Krystallmehl. — Es verwittert und verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur $^2/_3$ von seinem Wassergehalt.

Das *Manganoxydulsalz*, $C^{18}H^{14}O^8Mn^2$, bildet ein schwerlösliches krystallinisches Pulver von röthlicher Farbe.

Das *Zinksalz*, $C^{18}H^{14}O^8Zn^2$, ist ein weifses unlösliches Pulver, welches beim Zersetzen in der Wärme schmilzt und sich dabei stark aufbläht.

Das *Nickelsalz* ist ein apfelgrünes krystallinisches Pulver, welches man erhält, wenn man eine Auflösung von Nickeloxydulhydrat in der Säure verdampft und die überschüssige Säure mit Alkohol auszieht. Es ist noch nicht analysirt worden.

Das *Kupfersalz*, $C^{18}H^{14}O^8Cu^2$, ist ein blaugrünes, in Wasser unlösliches Pulver.

Das *Bleisalz*, $C^{18}H^{14}O^8Pb^2$, bildet ein weifses Pulver.

Das *Silbersalz*, $C^{18}H^{14}O^8Ag^2$, erhalten durch Zersetzen von azelsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, stellt ein feines weifses Pulver dar, das ohne die Farbe zu verändern ausgewaschen und getrocknet werden kann. Aus einer warmen Auflösung in verdünnter Salpetersäure schiefst es in kleinen krystallinischen Körnern an.

Das *Thonerdesalz*, $C^{18}H^{16}O^8$, Al^2O^3, wird am besten erhalten, wenn man eine Alaunlösung mit dem Ammoniaksalz zersetzt; es ist ein feines, amorphes, in Wasser und überschüssiger Säure unlösliches Pulver.

Das *Eisenoxydsalz*, ein ziegelfarbiges unlösliches Pulver, ist seiner Zusammensetzung nach noch nicht genau bekannt. Es enthält nämlich, stark getrocknet, nur 27,19 pC. Eisenoxyd, statt 29,85, wie die Formel $C^{18}H^{16}O^8$, Fe^2O^3 erfordert; könnte man aber annehmen, dafs ein Oxydhydrat mit der Säure verbunden ist, so würde die Analyse mit der Formel $C^{18}H^{16}O^8$, Fe^2O^3, 3 HO genau übereinstimmen.

Ueber einige andere noch nicht untersuchte Verbindungen der Azelaïnsäure, sowie über die Verwandlungen, welche

diese Säure durch die Einwirkung anderer Körper erleidet, hoffe ich bei einer anderen Gelegenheit Einiges berichten zu können.

Helsingfors, den 9. Juni 1862.

Dritte Mittheilung über die Oxydationsproducte der Fette;

von *Demselben*.

Fortgesetzte Versuche, die verschiedenen bei der Oxydation der fetten Körper gebildeten Säuren näher kennen zu lernen, haben einige Thatsachen ergeben, welche von der Beschaffenheit zu sein scheinen, dafs eine vorläufige kurze Erwähnung derselben gerechtfertigt sein dürfte.

1) In der Mittheilung, welche im Band CXX dieser Annalen vorkommt, habe ich angegeben, dafs unter den Oxydationsproducten von Wallrath eine Säure sich befindet, welche in glänzenden Blättern krystallisirt, bei 130° schmilzt und in Wasser sich noch schwieriger als die Korksäure auflöst. Bei näherer Untersuchung hat es sich nun herausgestellt, dafs dieser Körper nichts anderes als Fettsäure (Sebacylsäure), $C^{20}H^{18}O^{8}$; ist. ihre sämmtlichen Eigenschaften stimmen mit dieser Annahme überein und ihr Aequivalentgewicht, aus dem Silbersalz hergeleitet, bestätigt dieselbe vollkommen. Das höchste bekannte Glied der Säurereihe $C^{n}H^{n-2}O^{8}$ entsteht also wie die übrigen homologen Glieder derselben Reihe auch bei der Oxydation der Fette; da aber die Sebacylsäure, welche dieses Glied repräsentirt, weder bei der Oxydation der Oelsäure, noch bei der des Ricinusöles gebildet wird, scheint es,

als ob sie nur aus den fetten Säuren der Reihe $C^nH^{n-2}O^4$ hervorgebracht werden könnte. In der That erhält man auch Sebacylsäure, wenn man Stearinsäure mit Salpetersäure oxydirt und wahrscheinlich auch wenn Bienenwachs in ähnlicher Weise behandelt wird. Uebrigens hat Wagner schon im Jahre 1851 unzweideutig gezeigt, dafs dieselbe Säure auch bei der Oxydation der Caprinsäure mittelst Salpetersäure erhalten wird. Azelaïnsäure und Sebacylsäure scheinen nicht aus derselben fetten Säure entstehen zu können.

2) Das zweite eigenthümliche Oxydationsproduct des Wallrathes, welches neben Korksäure und Bernsteinsäure auftritt, ist eine in deutlichen prismatischen oder blätterigen Krystallen anschiefsende Säure, welche bei 150° schmilzt und viel leichter als die Korksäure in Wasser auflöslich ist. Von dieser Säure habe ich früher irrthümlich vermuthet, dafs sie ihren Ursprung der höheren Temperatur, bei welcher ich, um die Bernsteinsäure auszutreiben, die Oxydationsproducte des Wallrathes behandelt hatte, verdanke; sie entsteht aber unmittelbar bei der Oxydation nicht nur von Wallrath, sondern auch von mehreren anderen Fetten und ist ihrer Zusammensetzung nach identisch mit der *Pimelinsäure*, wiewohl sie hinsichtlich ihrer specifischen Eigenschaften mit dem Körper, welcher diesen Namen getragen, sehr wenig gemein hat. Denn während die Pimelinsäure nach meinen Beobachtungen wasserklare, einige Linien lange Krystalle darstellt, beschreibt Laurent die von ihm entdeckte Pimelinsäure als weifse, nadelkopfgrofse, aus kleinen Krystallen zusammengesetzte Körner; Bromeis als ein festes Haufwerk von einzelnen kleinen weifsen Körnern; Marsh als harte warzige Massen, sternförmige Aggregate nadelförmiger Krystalle; Wirz als Krusten, welche aus einzelnen länglichen Körnern bestehen, die unter der Loupe betrachtet durchaus keine Form erkennen lassen. Man könnte hiernach glauben, dafs Marsh die

Pimelinsäure ziemlich rein gehabt hätte; dagegen spricht aber der von ihm bestimmte Schmelzpunkt, welcher von dem der reinen Säure gänzlich abweicht. Denn wie Laurent findet auch Marsh, dafs die Pimelinsäure bei 114° schmilzt, während Wirz den Schmelzpunkt derselben genau zu 130° feststellt und also die Angabe von Bromeis, nach welcher die bei 100° getrocknete Pimelinsäure bei 134° flüssig wird, bestätigt. Indefs liegt der Schmelzpunkt der reinen Säure nicht niedriger als 150°. — Hier mufs es auch bemerkt werden, dafs die von mir unter den Oxydationsproducten der Oelsäure aufgefundene krystallisirte Säure, welche ich mit X bezeichnete, sich als Pimelinsäure erwiesen hat.

3) Die Oxydationsproducte der Fett- oder Sebacylsäure müssen wohl mit den Oxydationsproducten derjenigen Fette, welche diese Säure liefern, im Allgemeinen zusammenfallen; in der That habe ich auch direct aus der Fettsäure reine Pimelinsäure dargestellt, wogegen neue Versuche nöthig sind, um über die wirkliche Beschaffenheit der von mir früher beschriebenen Oxypyrolsäure, welche bei 130° schmilzt und deren Zusammensetzung auf die der Adipinsäure hindeutet, zu entscheiden.

4) Die vier höchsten Glieder der Reihe $C^nH^{n-2}O^8$, nämlich die Sebacylsäure, die Azelsäure, die Kork- und die Pimelinsäure sind in ihrer reinen Form schön krystallisirende Substanzen. Dafs die Zusammensetzung der drei letztgenannten, ungeachtet man sie bis jetzt nur als pulverförmige oder körnige Gemenge gekannt hat, dennoch hat richtig bestimmt werden können, mag befremdend erscheinen, läfst sich aber dadurch erklären, dafs die Differenz in der procentischen Zusammensetzung der angrenzenden Glieder sehr gering ist, und dafs man sich bei den Analysen mit nur annähernden Zahlen begnügt hat. Die Korksäure z. B. enthält 55,17, die Azelaïnsäure 57,45 pC. Kohlenstoff; ein Gemisch, welches zur Hälfte aus den beiden

Säuren besteht, kann sehr nahe den Kohlenstoffgehalt der von Wirz analysirten Azelaïnsäure (Lepargylsäure) anzeigen. Die unreine Beschaffenheit der untersuchten Stoffe erklärt auch die grofse Verschiedenheit in den die Schmelzpunkte betreffenden Angaben; dafs diese fast immer zu niedrig sind, rührt wohl davon her, dafs man die Gegenwart des öligen Körpers, welcher den Oxydationsproducten der Fette so hartnäckig anhängt und auch auf die Krystallisirbarkeit der verschiedenen Säuren einen grofsen Einflufs ausübt, nicht hinreichend beachtet oder gänzlich übersehen hat.

5) Wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dafs alle Glieder der Reihe $C^nH^{n-2}O^8$, von n = 20 bis n = 4, wirklich existiren und vielleicht auch als Oxydationsproducte der Fette auftreten, so folgt daraus doch nicht, dafs sie sämmtlich von einer und derselben fetten Säure ihren Ursprung nehmen müssen. Es wird defshalb, um die Reihe zu completiren, nöthig sein, die Oxydationsproducte der verschiedensten fetten Säuren genauer, als es bis jetzt geschehen ist, zu durchforschen. Bei Anwendung des von mir eingeschlagenen Verfahrens können einer solchen Arbeit nicht mehr grofse Schwierigkeiten im Wege stehen.

Helsingfors, den 9. Juni 1862.

Ueber die Entzündungstemperatur des Steinkohlen-Leuchtgases;

von *E. Frankland.*

Die Temperatur, bei welcher sich Steinkohlen-Leuchtgas unter gewöhnlichen oder aufsergewöhnlichen Bedingungen

entzündet, ist ein Gegenstand, der sowohl für die Fabrikanten wie für die Abnehmer von Leuchtgas von beträchtlicher Wichtigkeit ist; doch hat eine vor einiger Zeit in London *) stattgefundene Explosion und die Meinungsverschiedenheit, welche sich selbst bei den mit den Eigenschaften des Steinkohlengases am Besten Bekannten kund that, gezeigt, dafs dieser Gegenstand noch nicht die Beachtung, welche er offenbar verdient, gefunden hat. Unter diesen Umständen mögen die folgenden Versuche und die aus ihnen gezogenen Schlufsfolgerungen, wenn sie den Gegenstand auch noch nicht erschöpfen, doch als ein Beitrag zu diesem Theil der Geschichte des Steinkohlengases annehmbar sein.

Das Gemische von Gasen und Dämpfen, welches wir als Steinkohlengas bezeichnen, mag für unseren Zweck betrachtet werden als bestehend aus :

ölerzeugendem Gas und anderen leuchtenden (mit leuchtender Farbe brennenden) Kohlenwasserstoffen;

leichtem Kohlenwasserstoffgas oder Grubengas;

Wasserstoffgas;

Kohlenoxydgas;

Schwefelkohlenstoffdampf.

Es können nun unter gewissen Umständen diese Bestandtheile bis zu einem gewissen Grade von einander geschieden werden, und es ist defshalb wünschenswerth, bei dem Beginn der Untersuchung ihre respectiven Entzündungstemperaturen einzeln zu betrachten.

1) Oelerzeugendes Gas, welches auch als Typus der übrigen leuchtenden Kohlenwasserstoffe genommen werden kann, liefs sich nicht mittelst eines heifsen Eisens entzünden, aufser wenn das letztere zu so starkem Glühen gebracht

---

*) In Holborn; die Explosion hatte statt in Folge der Entzündung des Gases durch den Löthkolben eines Arbeiters, und hatte den Tod von zwei Menschen zur Folge.

wurde, dafs es bei Tageslicht in einem mäfsig hell erleuchteten Raume kirschroth aussah.

2) Die Entzündungstemperatur des leichten Kohlenwasserstoffgases wurde durch Davy sorgfältig bestimmt, dessen Angaben ich auch nicht ein Wort hinzuzufügen habe. Er sagt: „leichtes Kohlenwasserstoffgas läfst sich entzünden durch *weifsglühendes funkelndes Eisen*, aber nicht durch rothglühendes Eisen; es ist somit viel weniger entzündlich als Wasserstoffgas oder Kohlenoxydgas, und auch weniger als ölerzeugendes Gas". Bischof sagt, daſ es sich nicht durch brennenden Zunder entzünden läfst, selbst wenn der letztere stark angeblasen wird.

3) Wasserstoff entzündete sich bei einer niedrigeren Temperatur als ölerzeugendes Gas, aber es liefs sich nicht mittelst eines eisernen Stabes entzünden, aufser wenn dieser beträchtlich über die Temperatur erhitzt war, bei welcher in einem mäfsig hell erleuchteten Raume Rothglühe sichtbar ist.

4) Kohlenoxydgas entzündete sich bei einer Temperatur, welche etwas höher war als die Entzündungstemperatur des Wasserstoffgases, aber niedriger als die des ölerzeugenden Gases.

5) Schwefelkohlenstoffdampf entzündet sich bei 300° F. (149° C.).

Bei einigen Versuchen, welche ich vor Kurzem mit Rücksicht auf die in Wood-Street stattgefundene Explosion anstellte, hatte ich Gelegenheit wahrzunehmen, dafs, wenn man Steinkohlengas sich mit Luft in einem theilweise geschlossenen aber noch mit der Atmosphäre frei communicirenden Raume, wie z. B. in einer mit einer Caoutchouc-Blase abgeschlossenen weiten Gasröhre *), mischen läfst, eine annähernde

*) *A bladdered gas-main;* so nennt man eine weite Röhre, in welcher

Scheidung der leichteren und der schwereren Bestandtheile des Gases eintritt; so ergaben Proben des aus einem solchen Raum genommenen explosiven Gasgemisches bei der Analyse einen Gehalt an ölerzeugendem Gas, leuchtenden Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff, aber nur einen sehr geringen Gehalt an leichtem Kohlenwasserstoffgas und blofse Spuren von Wasserstoffgas, obgleich die beiden letzteren Gase bekanntlich die Hauptmasse des Steinkohlengases ausmachen. Diese Gase müssen somit aus dem theilweise abgeschlossenen Raum rasch in die Atmosphäre ausgetreten sein. Dieses Verhalten der verschiedenen Bestandtheile des Steinkohlengases bei langsamem Zutreten desselben in das eine Ende einer offenen, atmosphärische Luft enthaltenden Röhre läfst sich nicht unpassend dem einer Zahl von Vögeln vergleichen, welche mit verschiedener Fluggeschwindigkeit ausgestattet in das eine Ende der Röhre eintreten und so rasch sie können durch dieselbe entweichen; mit jedem Augenblick, von dem Eintreten der Vögel an, würde die relative Anzahl der rascher fliegenden an dem Eingangs-Ende der Röhre kleiner und umgekehrt die relative Anzahl der langsamer fliegenden gröfser.

Graham hat gezeigt, dafs die Geschwindigkeiten, mit welchen verschiedene Gase in einander oder in einen leeren Raum diffundiren, den Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten umgekehrt proportional sind. Wenn auch bei einer an einem Ende offenen Gasröhre oder einem theilweise abgeschlossenen Raum Umstände vorhanden sind, welche dieses Gesetz sich nicht in aller Strenge äufsern lassen, so kann dasselbe doch als einen genauen Ausdruck für die

---

man während vorkommender Ausbesserungen das Gas mittelst eines Caoutchouc-Sacks abzuschliefsen sucht, welcher durch einen Ansatz aufgeblasen wird, der durch ein enges in die Röhre gebohrtes Loch hindurchgeht.

verschiedenen Geschwindigkeiten abgebend betrachtet werden, mit welchen die Bestandtheile des Steinkohlengases aus dem fraglichen Raume auszutreten streben.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten sind :

Schwefelkohlenstoffdampf	1
Oelerzeugendes Gas	1,66
Kohlenoxydgas	1,66
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	2,19
Wasserstoffgas	6,23.

Alle anderen leuchtenden Kohlenwasserstoffe, welche im Steinkohlengas enthalten sind, müssen eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit haben als das ölerzeugende Gas.

Die Wirkung der Diffusion in einer offenen horizontalen Röhre oder einem ähnlichen theilweise geschlossenen Raum besteht also darin, dafs an oder nahe bei dem offenen Ende der Röhre ein explodirbares Gasgemische entsteht, welches hauptsächlich Wasserstoffgas als das brennbare Gas enthält, während das explodirbare Gasgemische an demjenigen Ende der Röhre, an welchem das Steinkohlengas in die Röhre eintritt, hauptsächlich Kohlenoxydgas, ölerzeugendes Gas und Schwefelkohlenstoffdampf enthält.

Aus dem oben unter 3) angeführten Versuche geht hervor, dafs das in der Nähe der Mündung der Röhre vorhandene explodirbare Gasgemische sich bei einer etwas niedrigeren Temperatur entzünden kann, als die für die Entzündung eines alle die Bestandtheile des Steinkohlengases enthaltenden explodirbaren Gasgemisches nöthige ist. Aber selbst dieses leichter entzündbare Gasgemische konnte nicht durch einen weniger, als bis zu deutlich in einem Zimmer bei Tageslicht sichtbarem Rothglühen erhitzten Körper zur Entzündung gebracht werden. — Man könnte jedoch auch erwarten, dafs das am anderen Ende der Röhre befindliche explodirbare Gasgemische bei einer noch niedrigeren Temperatur zur Entzündung kom-

men könne, in Folge des gesteigerten Gehaltes an dem so sehr leicht entzündbaren aber langsam diffundirenden Schwefelkohlenstoffdampf; dieser Gehalt könnte sich unter günstigen Umständen unzweifelhaft mindestens auf das Zehnfache von dem ursprünglich im Steinkohlengas enthaltenen steigern. Um darüber in's Klare zu kommen, welchen Einflufs ein beträchtlicher Procentgehalt an Schwefelkohlenstoffdampf auf die Entzündlichkeit der Bestandtheile des Steinkohlengases und namentlich auf die des Kohlenoxydgases und des ölerzeugenden Gases hat, wurden folgende Versuche angestellt.

6) Kohlenoxydgas wurde mit etwa 3 pC. Schwefelkohlenstoffdampf gemischt und dann aus einem Spalt in die Luft ausströmen gelassen. Der Gasstrom entzündete sich sofort, als ihm eine Glasröhre genähert wurde, die mit 410° F. (210° C.) heifsem Oel gefüllt war; die Entzündungstemperatur des Gasgemisches lag wahrscheinlich nicht höher als 350° F. (177° C.).

7) Wasserstoffgas, welchem derselbe Gehalt an Schwefelkohlenstoffdampf beigemischt war, entzündete sich in Berührung mit einer Glasröhre, welche 420° F. (216° C.) heifses Oel enthielt.

Hier lagen somit Thatsachen vor, welche die Möglichkeit einer Entzündung von explodirbaren Gemischen aus Steinkohlengas und Luft bei verhältnifsmäfsig niedrigen Temperaturen in besorgnifserregender Weise anzuzeigen schienen; glücklicher Weise beseitigen folgende Versuche die Befürchtungen, welche man in dieser Beziehung hegen könnte.

8) Oelerzeugendes Gas, welchem 3 pC. Schwefelkohlenstoffdampf beigemischt waren, entzündete sich nicht bei bemerklich niedrigerer Temperatur, als das von Schwefelkohlenstoffdampf freie.

9) Dem so leicht entzündbaren Gemische von Kohlenoxydgas und Schwefelkohlenstoffdampf, welches zu dem Ver-

suche *6*) angewendet worden war, wurde eine Spur (noch nicht 0,1 pC.) ölerzeugendes Gas zugesetzt; sofort stieg die Entzündungstemperatur des Gasgemisches bis zu der des reinen Kohlenoxydgases.

10) Ein ähnlicher Versuch mit dem Gemische von Wasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf, das in Versuch *7*) angewendet worden war, ergab ein entsprechendes Resultat.

Es wird somit die grofse Entzündlichkeit, welche Schwefelkohlenstoffdampf dem Kohlenoxydgas und dem Wasserstoffgas verleiht, schon durch Spuren von ölerzeugendem Gas wieder aufgehoben; und es ist wahrscheinlich, dafs andere leuchtende Kohlenwasserstoffe, die im Steinkohlengas enthalten sind, dieselbe Wirkung haben. Um diesen Theil der Untersuchung zu vervollständigen, blieb nur noch übrig, die Versuche auf Steinkohlengas selbst auszudehnen.

11) Steinkohlengas liefs sich, selbst unter den günstigsten Umständen, nicht bei einer Temperatur zur Entzündung bringen, welche merklich unter der bei Versuch *4*), als für die Entzündung von Kohlenoxyd nothwendigen, angegebenen lag.

12) Als dem Steinkohlengas 3 pC. Schwefelkohlenstoffdampf beigemischt wurden, zeigte sich seine Entzündungstemperatur nicht im Geringsten erniedrigt.

Nachdem auf diese Art festgestellt war, dafs Diffusion in jeglichem Betrag, und auch die Anwesenheit einer grofsen Menge Schwefelkohlenstoffdampf, nur von sehr geringem Einflufs auf die Entzündlichkeit explodirbarer Gemische von Steinkohlengas und Luft sein kann, wurden noch folgende Versuche angestellt, zur Entscheidung des bestrittenen Punktes, ob Steinkohlengas durch Funken entzündet werden kann.

13) Wasserstoffgas liefs sich leicht durch Funken entzünden, welche mittelst Feuerstein und Stahl hervorgebracht wurden.

14) Kohlenoxyd liefs sich leicht in ähnlicher Weise entzünden.

15) Das Gemisch aus Kohlenoxydgas und Luft, welches einem mit Drahtgeflecht versehenen weiten Gasbrenner entströmte, wurde wiederholt und leicht durch die mittelst Feuerstein und Stahl hervorgebrachten Funken entzündet.

Diese Resultate sind ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung der Ingenieure und Dirigenten an Gaswerken, von welchen mehrere in Briefen, die mir vorliegen, Fälle beschrieben haben, wo die durch das Aufschlagen einer Hacke auf Stein, durch das Abhauen von Gasröhren und in anderer Weise hervorgebrachten Funken Gas entzündeten. Die Ansicht, dafs sich Steinkohlengas auf diese Art nicht entzünden lasse, ist ohne Zweifel daraus hervorgegangen, dafs sich das brennbare Gas in Kohlengruben auf diese Art nicht entzünden läfst; aber für das in den brittischen Steinkohlengruben vorkommende entzündliche Gas ist durch zahlreiche Analysen nachgewiesen, dafs es nur leichtes Kohlenwasserstoffgas ist und niemals eine Spur freies Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas oder ölerzeugendes Gas enthält. Nun liegt die Entzündungstemperatur des leichten Kohlenwasserstoffgases, wie bereits dargelegt wurde, sehr viel höher als die der anderen in dem Steinkohlengas enthaltenen brennbaren Gase, und defshalb läfst sich eine Steinkohlengrube ohne Gefahr mittelst einer s. g. *steel-mill* erhellen, während die Anwendung einer solchen Vorrichtung in einem explodirbaren Gemische von Steinkohlengas unfehlbar Entzündung veranlassen würde.

Es mag hier noch ein warnendes Wort bezüglich der Anwendung der Sicherheitslampe in Gaswerken am rechten Orte sein. Selbst in dem schwer entzündlichen schlagenden Wetter der Steinkohlengruben schützt die Davy'sche Lampe, wie ihr Erfinder erkannte, unter gewissen Verhältnissen nicht vor Gefahr, nämlich in starkem Zug oder wenn rasch ab

und auf geschwungen. Alle Unsicherheit, welche der Davy'schen Lampe in Steinkohlengruben zukommt, ist in zehnmal stärkerem Grade vorhanden, wenn man sich derselben in explodirbaren Gemischen von Steinkohlen-Leuchtgas bedient, und es wäre defshalb sehr zu wünschen, dafs für Lampen, die in Gemischen der letzteren Art dienen sollen, das Drahtgewebe feiner genommen werde, als es für die in Steinkohlengruben anzuwendenden Lampen gewählt wird, und dafs den Arbeitern in der bestimmtesten Weise gewehrt werde, die Lampen in einen Zug von explodirbarem Gas zu bringen oder sie ab und auf zu schwingen, da die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmafsregeln leicht unheilvolle Explosionen zur Folge haben kann.

Schliefslich will ich die Resultate, zu welchen ich gekommen bin, noch kurz zusammenfassen :

I. Steinkohlen-Leuchtgas kann, selbst unter den günstigsten Umständen, nicht bei einer Temperatur entzündet werden, welche niedriger ist als die, bei welcher Eisen bei Tageslicht in einem mäfsig-hellen Zimmer deutlich rothglühend erscheint. Aber diese Temperatur liegt erheblich unter der Rothglühhitze, welche an freier Luft an einem trüben Tage sichtbar ist.

II. Dafs dem Steinkohlen-Leuchtgas, selbst unter Umständen, welche die Entzündung bei niedriger Temperatur begünstigen, eine so hohe Entzündungstemperatur zukommt, beruht vorzugsweise auf der Anwesenheit von ölerzeugendem Gas und leuchtenden Kohlenwasserstoffen, welche die Erniedrigung der Entzündungstemperatur durch selbst vergleichungsweise grofse Mengen Schwefelkohlenstoffdampf verhindern.

III. Die Entzündungstemperatur explodirbarer Gemische von Grubengas liegt erheblich höher als die ähnlicher Gemische von Steinkohlen-Leuchtgas; somit können Temperaturen, bei welchen in Steinkohlengruben noch keine Gefahr

vorhanden ist, Steinkohlen-Leuchtgas entzünden, und die Davy'schen Lampen gewähren in explodirbaren Gemischen von Steinkohlen-Leuchtgas viel weniger Sicherheit als in solchen von Grubengas.

IV. Explodirbare Gemische von Steinkohlen-Leuchtgas und Luft können durch Funken, die von Metall oder Steinen absprühen, entzündet werden. Explosionen können somit veranlafst werden durch den Schlag mit einem Werkzeug auf Eisen oder einen Stein, durch das Aufschlagen eines Pferdehufeisens auf Pflaster u. a.

V. Explodirbare Mischungen von Steinkohlen-Leuchtgas können auch entzündet werden durch einen Körper von verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur, wenn ein zweiter Körper mitwirkt, dessen Entzündungstemperatur niedriger liegt als die des Steinkohlen-Leuchtgases. So können Schwefel und schwefelhaltige Substanzen schon unterhalb der Rothglühhitze entzündet werden, und die Berührung von noch nicht rothglühendem Eisen mit sehr entzündlichen Substanzen, wie z. B. Baumwollen-Abfälle, kann zu Entzündungen mit Flamme Veranlassung geben, wodurch dann natürlich das Gasgemische entzündet wird.

Ueber das Schwefeläthylen und eine Verbindung desselben mit Brom;

von *J. M. Crafts* *).

Bekanntlich erhielten Löwig und Weidmann, indem sie eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit

*) Compt. rend. LIV, 1277. Vgl. Husemann's Untersuchungen über schwefelhaltige Aethylenverbindungen in den Nachrichten

Chloräthylen an der Luft stehen liefsen, einen amorphen, bei dem Versuche ihn zu destilliren sich zersetzenden Niederschlag. Sie bezeichneten diesen Körper als Schwefeläthylen, und sie erklären seine Bildung durch die Annahme der vorgängigen Entstehung einer Verbindung G_2H_4S, K_2S, welche sich bei Einwirkung der Luft zersetze.

Aufgefordert durch Wurtz, die Einwirkung des Broms auf Schwefeläthylen zu untersuchen, habe ich den letzteren Körper nach demselben Verfahren dargestellt, aber unter Anwendung von Bromäthylen an der Stelle von Chloräthylen, da das erstere durch das Einfach-Schwefelkalium viel leichter angegriffen wird. Das Brom wird sofort durch Schwefel ersetzt, unter Bildung eines Körpers, welcher besser als eine eigenthümliche chemische Verbindung characterisirt ist, wie der von Löwig und Weidmann erhaltene.

Die Einwirkung vollendet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, und ein grofser Theil des Bromäthylens wird zu einem weifsen Körper, welcher in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Dieser Körper destillirt gegen 200° und verdichtet sich in Form weifser Krystalle, deren letzte Portionen durch eine geringe Menge einer öligen Substanz verunreinigt sind, welche durch die Hitze theilweise unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes zersetzt wird. Die von dieser öligen Substanz durch Waschen mit Aether befreiten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, welche der Formel G_2H_4S entsprechen.

Das Schwefeläthylen ist ein fester Körper; es ist etwas flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur; es erstarrt bei 112°

---

von der Universität u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1862, Nr. 16, u. Chem. Centralbl. 1862, 497, und Dessen Bemerkungen zu Crafts' Untersuchungen im Chem. Centralbl. 1862, 505. *D. R.*

krystallinisch; es destillirt unzersetzt bei 199 bis 200°. Es ist löslich in Alkohol, in Aether und namentlich in Schwefelkohlenstoff; aus der Lösung in der letzteren Flüssigkeit scheidet es sich in wohl ausgebildeten Krystallen ab, welche zu messen Hr. Friedel die Gefälligkeit hatte.

Das Schwefeläthylen krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen von 69°44′, welche nur Eine symmetrische Abänderung *a′* an dem unteren Eck des Prisma's zeigen. Die Neigung der Basis gegen eine die vordere Kante des Prisma's abstumpfende Fläche *h′* beträgt 47°59′. Das Verhältniſs der Seite der Basis zu der Höhe ist = 1 : 1,1133; das der Seite zu der horizontalen und zu der geneigten Diagonale der Basis ist = 1 : 0,4638 : 0,8888. Der ebene Winkel der Basis ist = 55°16′, der ebene Winkel der Seitenflächen = 126°29′.

	Beobachtete Winkel	Berechnete Winkel
M : *M* =	69° 44′	
P : *P* =	112 30	
M : *a′* =	. . . .	71° 13′
M : *a′* =	111 11	
P : *h′* =	. . . .	132 1.

Die Krystalle sind im Allgemeinen vorherrschend in der Richtung der Basis ausgebildet. Im polarisirten Lichte zeigt sich das eine Ringsystem sehr schief zu *P* und das andere fast rechtwinkelig zu *a′*.

Das Schwefeläthylen verbindet sich nicht mit dem Ammoniak in wässeriger oder alkoholischer Lösung, noch bei dem Destilliren in einer Atmosphäre von trockenem Ammoniakgas.

Chlor wirkt auf es unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure ein, aber es gelang mir nicht, die Einwirkungsproducte zu isoliren.

Das Schwefeläthylen verbindet sich direct mit dem Brom, ohne dafs sich Bromwasserstoffsäure entwickelte; und es bildet sich stets, mag das Brom oder das Schwefeläthylen im Ueberschufs vorhanden sein, die Verbindung $G_2H_4SBr_2$. — Diese Bromverbindung ist ein gelber Körper, fast unlöslich in rectificirtem Aether und in Schwefelkohlenstoff. Sie zieht die Feuchtigkeit auf der Luft begierig an, und verwandelt sich dabei zu weifsen Krystallen. Sie erleidet, unter Freiwerden von Wärme, dieselbe Umwandlung, wenn man ihr etwas Wasser zusetzt, und das Wasser zeigt sich dann stark bromwasserstoffsäurehaltig. Die so entstandenen Krystalle enthalten weniger Brom als die ursprüngliche Bromverbindung; sie lösen sich vollständig in einer gröfseren Menge Wasser, und wenn man die Lösung zur Beseitigung der frei gewordenen Bromwasserstoffsäure mit Silberoxyd behandelt und dann filtrirt, so erhält man aus dieser Flüssigkeit bei dem Verdampfen derselben einen neutralen, in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper; nach der Analyse dieser Krystalle kommt ihnen die Zusammensetzung $G_2H_4S\Theta$ zu, und das Brom der ursprünglichen Verbindung ist also hier einfach durch Sauerstoff ersetzt.

Beachtenswerth ist, dafs die Verbindung des Broms mit dem Schwefeläthylen keine Analogie mit dem Körper $G_2H_4SCl_2$ zeigt, welche Guthrie durch die Einwirkung des Schwefelchlorids auf Aethylen erhalten hat.

Da es mir von Interesse schien, das Schwefeläthylen mit der isomeren Verbindung, welche man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehyd erhält, zu vergleichen, so stellte ich den letzteren Körper nach Weidenbusch's Verfahren dar; die folgenden Angaben beziehen sich auf Krystalle, welche einmal destillirt und dann durch Waschen mit Alkohol von ihren Zersetzungsproducten befreit waren.

Ich schlage für diese Verbindung, um an ihren Ursprung zu erinnern, die Bezeichnung Schwefeläthyliden vor.

Läfst man das Schwefeläthyliden nach dem Schmelzen erkalten, so bleibt die Temperatur einen Augenblick bei 95° stationär, während sich Krystallblätter bilden, und dann wird die ganze Masse weich und erstarrt vollständig erst bei 70°.

Das Schwefeläthyliden beginnt bei 205° zu destilliren, aber der Siedepunkt steigt bis 260°, bei welcher Temperatur die Verbindung sich theilweise zersetzt.

Das Schwefeläthyliden scheidet sich aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in sehr feinen Nadeln ab. Hr. Friedel konnte die Krystallform an einigen Blättchen bestimmen, welche deutlicher ausgebildet waren als diefs gewöhnlich der Fall ist. Die Verbindung bildet gerade rhombische Prismen, welche sehr verlängert ausgebildet und meistens nadelförmig sind. Diese Prismen lassen sich leicht rechtwinkelig zu ihrer Axe spalten. Betrachtet man ein durch Spaltung erhaltenes Plättchen in einem mit Polarisationsapparat versehenen Mikroscop, so sieht man zwei symmetrische Ringsysteme. Gemessen wurden die Winkel :

$$M : M = 95^0$$
$$M : h' = 137^0 30'.$$
$$M : P = 90^0.$$

Es läfst sich aus dem hier Mitgetheilten schliefsen, dafs diese beiden isomeren Schwefelverbindungen wesentlich in ihren physikalischen Eigenschaften von einander abweichen, und ich glaube auch constatirt zu haben, dafs sie bei der Einwirkung chemischer Agentien nicht identische Producte geben; aber ich nehme mir vor, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, wenn ich die Untersuchung der Oxydationsproducte des Schwefeläthylens vervollständigt habe.

Ueber Piperinsäure und Hydropiperinsäure;
von *G. C. Foster* *).

Die Piperinsäure wurde zuerst 1857 durch v. Babo und Keller **) beschrieben; ihre Analysen liefsen diese Chemiker die Zusammensetzung der Säure durch $C_{26}H_{12}O_8$, $C_{50}H_{24}O_{16}$ oder $C_{50}H_{22}O_{16}$ ausdrücken; die letztere Formel betrachteten sie als die wahrscheinlichste. Die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes wurde dann durch Strecker ***) wiederholt, welcher für die Piperinsäure die Formel $C_{24}H_{10}O_8$ und für die piperinsauren Salze die Formel $C_{24}H_9MO_8$ aufstellte und zeigte, dafs mehrere von den Analysen Babo und Keller's mit diesen Formeln in Uebereinstimmung stehen. Betrachtet man Strecker's Formel als richtig, so scheint dieselbe anzudeuten, dafs die Piperinsäure eine dreiatomige, der Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ analoge Säure sei; es läfst sich sonst nicht gut der einbasische Character dieser Säure mit der grofsen Zahl darin enthaltener Sauerstoffatome in Einklang bringen. Diese Betrachtungen veranlafsten mich, einige Versuche mit Piperinsäure anzustellen, in der Hoffnung, etwas über die Beziehungen zu erfahren, in welchen sie zu Körpern von besser bekannter Constitution steht.

Die zu diesen Versuchen verwendete Piperinsäure war durch Zersetzung von Piperin mit alkoholischer Kalilösung, nach Babo u. Keller's Verfahren, dargestellt; doch fand ich, dafs durch Anwendung eines geschlossenen Gefäfses, in welchem die Substanzen über den Siedepunkt des Alkohols

*) Journal of the London Chemical Society XV, 17.

**) Journ. f. pract. Chem. LXXII, 58.

***) Diese Annalen CV, 317.

erhitzt werden können, sich viel an Zeit sparen läfst. 100 Grm. Piperin, mit einem gleichen Gewichte festen Kalihydrats und einer zur Lösung beider Substanzen hinreichenden Menge starken Alkohols gemischt, waren nach 5- bis 6stündigem Erhitzen auf 100° C. vollständig zersetzt.

Die Analysen der Piperinsäure, des Kalium- und des Baryumsalzes ergaben mir Zahlen, welche, wie die folgende Zusammenstellung darthut, mit Strecker's Formel übereinstimmen.

Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$:

	berechnet		gefunden	
C_{12}	144	66,05	65,83	66,12
H_{10}	10	4,59	4,92	4,94
O_4	64	29,36	—	—
	218	100,00.		

Piperinsaures Kalium, $C_{12}H_9KO_4$:

	berechnet		gefunden	
C_{12}	144	56,25	55,92	
H_9	9	3,52	3,52	
K	39	15,23	15,08	15,19
O_4	64	25,00	—	
	256	100,00.		

Piperinsaures Baryum, $C_{12}H_9BaO_4$. — Dieses Salz wurde dargestellt durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung von piperinsaurem Kalium, und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, in welchem es etwas löslicher ist als in kaltem Wasser; zuletzt wurde es noch mit siedendem Alkohol gewaschen. Wird ein Strom von Kohlensäure durch eine Lösung dieses Salzes in heifsem Wasser geleitet, so erfolgt Zersetzung zu kohlensaurem Baryum und Piperinsäure. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° Nichts an Gewicht. Der Baryumgehalt wurde = 23,86 u. 23,98 pC. gefunden; er berechnet sich zu 23,99 pC.

Bei meinen ersten Versuchen mit Piperinsäure ging ich darauf aus, sie mittelst Jodwasserstoffsäure zu reduciren, in der Hoffnung eine einatomige Säure ($C_{12}H_{10}O_2$) zu erhalten, welche zu der Piperinsäure in derselben Beziehung stehe, wie die Propionsäure ($C_3H_6O_2$) zu der Glycerinsäure ($C_3H_6O_4$). Ich erreichte nicht, was ich beabsichtigte. Bei 100° C., und selbst bei niedrigerer Temperatur, wird die Piperinsäure durch Jodwasserstoffsäure zu einer schwarzen, nicht krystallisirbaren Substanz umgewandelt, wobei zugleich Kohlensäure gebildet aber kein Jod frei wird. Die einzige krystallinische Substanz, welche ich aus dem schwarzen kohligen Product dieser Einwirkung isoliren konnte, war eine geringe Menge anscheinend unverändert gebliebener Piperinsäure.

Nachdem der Versuch, die Piperinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure zu reduciren, fehlgeschlagen war, hoffte ich besseren Erfolg von der Anwendung von Wasserstoff im Entstehungszustand. Bei dieser Einwirkung erhielt ich jedoch nicht ein sauerstoffärmeres Product, sondern eine neue Säure, welche 2 At. Wasserstoff mehr enthält als die Piperinsäure und die ich als *Hydropiperinsäure* bezeichne. Diese Substanz wird am Besten in der Art erhalten, dafs man Natrium-Amalgam einige Stunden lang, unter gelindem Erwärmen und öfterem Umrühren, auf eine Lösung von piperinsaurem Kalium einwirken läfst. Das piperinsaure Kalium, welches direct als Product der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Piperin erhalten wird, läfst sich, nach einmaligem Umkrystallisiren, zu dieser Darstellung anwenden. Die Hydropiperinsäure wird aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure in Form öliger Tropfen abgeschieden, welche bei längerem Stehen allmälig erstarren. Sie läfst sich reinigen durch Auflösen in einer grofsen Menge siedenden Wassers, aus welcher Lösung sie bei dem Abkühlen derselben sich in äufserst dünnen seideartigen, manchmal 1 Zoll langen

Nadeln abscheidet, oder auch durch Lösen in Alkohol und Behandlung der Lösung mit Thierkohle.

Reine Hydropiperinsäure ist farblos; sie schmilzt bei 63 bis 64° C. und erstarrt bei etwa 56°; manchmal bleibt sie bei noch niedrigerer Temperatur flüssig, aber erstarrt dann sofort bei Berührung mit einem Glasstab; sie scheint nicht sich unzersetzt verflüchtigen zu lassen, sondern bei dem Erhitzen in einem Glasröhrchen kriecht sie an den Wandungen desselben in die Höhe, unter Hinterlassung eines nur sehr geringen Rückstandes am Boden des Gefäfses. Sie ist nur sehr wenig löslich in kaltem Wasser, doch genug dafür, dafs die Lösung eine schwach saure Reaction zeigt und mit essigsaurem Blei einen Niederschlag giebt; sie löst sich etwas mehr, doch immer noch spärlich, in heifsem Wasser zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Sie scheidet sich bei dem Erkalten der letzteren Lösung theilweise als ein Oel, theilweise in sehr feinen Krystallen aus. Alkohol löst die Hydropiperinsäure nach jedem Verhältnifs; auch in Aether ist dieselbe sehr leicht löslich und sie krystallisirt bei dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in grofsen, aber undeutlich ausgebildeten, harten Krystallen, welche dem monoklinometrischen System anzugehören scheinen und von welchen viele Zwillinge sind.

Die Zusammensetzung der Hydropiperinsäure ist ausgedrückt durch die Formel $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_4$:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	65,46	65,24	65,44	65,31
H_{12}	12	5,45	5,65	5,67	5,60
O_4	64	29,09	—	—	—
	220	100,00.			

Die erste und die zweite Analyse beziehen sich auf Producte von zwei verschiedenen Darstellungen; zur dritten Analyse diente ein

Präparat, das durch nochmalige Behandlung der Substanz, von welcher für die zweite Analyse genommen worden war, mit Natrium-Amalgam dargestellt war.

Concentrirte Schwefelsäure giebt mit Hydropiperinsäure eine blutrothe Färbung; rauchende Salpetersäure bringt dasselbe hervor; Salpetersäure, welche mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, wirkt bei schwachem Erwärmen heftig auf Hydropiperinsäure ein, unter Bildung einer Lösung, aus welcher Wasser eine halbflüssige Nitrosäure ausscheidet. Wird Hydropiperinsäure mit überschüssigem Alkali erhitzt, so wird viel Gas entwickelt und der Rückstand zeigt die Reactionen der Säure $\mathrm{C}_7\mathrm{H}_6\mathrm{O}_4$, welche wir, Matthiessen und ich *), durch Destillation der Hemipinsäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten haben, und die auch von Strecker**) durch Erhitzen von Piperinsäure mit überschüssigem Kali erhalten worden ist. Zu Jodwasserstoffsäure verhält sie sich ebenso wie Piperinsäure.

Hydropiperinsaures Ammoniak, $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{11}(\mathrm{NH}_4)\mathrm{O}_4$. — Dieses Salz wurde dargestellt durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak. Es krystallisirt leicht aus der Lösung in heifsem Wasser in kleinen glänzenden Blättchen.

Für die Analyse wurde eine Portion des Salzes in etwas Wasser gelöst; die Säure wurde mittelst Salzsäure ausgefällt, auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit möglichst wenig Wasser gewaschen; das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in sehr wenig Wasser gelöst, die hierbei noch sich abscheidende kleine Menge Hydropiperinsäure der zuvor abgeschiedenen zugefügt und die ganze Menge derselben nach dem Trocknen im leeren Raum gewogen; das zweite Filtrat sammt der Waschflüssigkeit wurde dann wiederum abgedampft und das Ammoniak im Rückstand als Ammoniumplatinchlorid bestimmt.

	berechnet		gefunden	
$\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_4$	220	92,83	92,85	93,01
$\mathrm{H}_3\mathrm{N}$	17	7,17	6,55	7,16
	237	100,00	99,40	100,17.

*) Diese Annalen, Supplementband I, 333.

**) Diese Annalen CXVIII, 280.

Eine concentrirte Lösung von hydropiperinsaurem Ammonium vermag eine beträchtliche Menge Hydropiperinsäure zu lösen; bei Zusatz von concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit zu einer solchen mit Hydropiperinsäure gesättigten Lösung entsteht eine fast feste Masse von hydropiperinsaurem Ammonium; bei Zusatz von Wasser zu einer solchen Lösung zersetzt sich diese zu hydropiperinsaurem Ammonium, welches gelöst bleibt, und Hydropiperinsäure, welche sich ausscheidet.

Hydropiperinsaures Kalium mit Ueberschufs an Säure, $C_{12}H_{11}KO_4 + C_{12}H_{12}O_4$. — Dieses Salz wurde erhalten durch Kochen einer Lösung von Hydropiperinsäure in fast wasserfreiem Alkohol mit trockenem kohlensaurem Kalium, Filtriren der noch heifsen Lösung und Erkaltenlassen der letzteren; das Salz wurde auf diese Art in halbkugeligen Aggregaten strahlig geordneter Nadeln krystallisirt erhalten. Es wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Trocknen bei 100° C. analysirt:

	berechnet		gefunden
C_{24}	288	60,25	59,38
H_{23}	23	4,81	5,11
K	39	8,16	8,59
O_8	128	26,78	—
	478	100,00.	

Dafs die Analyse zu wenig Kohlenstoff und zu viel Kalium ergab, beruhte ohne Zweifel auf der Beimischung einer kleinen Menge neutralen hydropiperinsauren Kaliums (für dieses berechnen sich 55,81 pC. Kohlenstoff und 15,12 pC. Kalium); in der That scheint das saure Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in Hydropiperinsäure und das neutrale Kaliumsalz zersetzt zu werden (dreimal aus Alkohol umkrystallisirtes Salz gab bei der Analyse 12,63 pC. Kalium). Durch Wasser wird das saure Salz sofort, unter Ausscheidung von Hydropiperinsäure, zersetzt.

Hydropiperinsaures Calcium, $C_{12}H_{11}CaO_4(+ H_2O ?)$. — Dieses Salz wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkmilch, Filtriren der noch heifsen Flüssigkeit und Ausscheiden des überschüssigen Kalks mittelst Kohlensäure; oder auch durch Fällen einer ziemlich concentrirten Lösung von hydropiperinsaurem Ammonium mit Chlorcalcium. Dieses Salz wird bei dem Lösen in heifsem Wasser theilweise zersetzt, läfst sich aber durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von etwa 2 Th. Wasser auf 1 Th. Alkohol reinigen, aus welcher Lösung es sich in Büscheln feiner Krystallnadeln ausscheidet. Es ist nur sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die Krystalle verwittern an der Luft, verlieren jedoch unterhalb 100° C. nicht ihren ganzen Wassergehalt; sie schmelzen bei 100° zu einer zähen Masse zusammen, welche wenn ganz trocken gepulvert werden kann und dann beim Erhitzen nicht wieder erweicht. Das bei 100° C. getrocknete Salz verliert dann bei 120° nicht weiter an Gewicht *).

	berechnet		gefunden	
C_{12}	144	60,25	—	
H_{11}	11	4,60	—	
Ca	20	8,37	8,30	8,35
O_4	64	26,78	—	
	239	100,00.		

*) Das hydropiperinsaure Calcium scheint mit 1 At. Wasser zu krystallisiren. Eine Calcium-Bestimmung mit dem lufttrockenen Salz gab 7,83 pC. Calcium (die Formel $C_{12}H_{11}CaO_4 + H_2O$ verlangt 7,78 pC.); als dasselbe Salz noch zwei Tage lang über Schwefelsäure gestanden hatte, enthielt es 4,2 pC. Wasser; in anderen Präparaten des (lufttrockenen) Salzes fand ich 4,94, 4,88 und 4,87 pC. Wasser, welche Zahlen nicht einem einfachen Atomverhältnifs entsprechen. Der nach der oben angegebenen Formel sich berechnende Procentgehalt an Wasser ist 7,00 pC.; ich kann die von mir erhaltenen Resultate mir nur daraus erklären, dafs das Salz äufserst rasch verwittert. Nach sehr hurtigem Abtrocknen durch Pressen zwischen Fliefspapier und Aussetzen an die Luft zeigten sich die Krystalle bei der Betrachtung unter dem Mikroscop theilweise verwittert.

Hydropiperinsaures Baryum, $C_{12}H_{11}BaO_4$, gleicht dem Calciumsalz und läfst sich in ähnlicher Weise erhalten. (Gefunden wurden darin 23,2 pC. Baryum, während sich 23,8 pC. berechnen.)

Hydropiperinsaures Silber, $C_{12}H_{11}AgO_4$. — Es ist ein krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag; es löst sich in heifsem Wasser, erleidet aber dabei theilweise Zersetzung. Es läfst sich kaum ohne beginnende Zersetzung trocknen. Ich fand darin 33,58 pC. Silber; es berechnen sich 33,03 pC.

Eine Lösung von hydropiperinsaurem Ammonium giebt mit Eisenchlorid einen weifslich-braunen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Blei weifse Niederschläge, welche alle in heifsem Wasser löslich sind.

Hydropiperinsaures Aethyl. — Eine Lösung von Hydropiperinsäure in wasserfreiem Alkohol wurde mit Chlorwasserstoffsäure-Gas gesättigt, und 4 bis 5 Stunden lang auf 130° erhitzt; das Product wurde dann auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Kalilösung gewaschen. So wurde eine neutrale braune Flüssigkeit erhalten, welche schwerer als Wasser und unlöslich in demselben war. Durch Lösen dieser braunen Flüssigkeit in Aether, Behandeln der ätherischen Lösung mit Thierkohle und nachheriges Eindampfen wurde eine bräunlich-gelbe Flüssigkeit erhalten, die durch verdünntes wässeriges Kali oder Ammoniak nicht verändert wurde, aber bei dem Sättigen mit Ammoniakgas eine halbfeste Masse, wahrscheinlich *Hydropiperamid*, gab.

Wird Hydropiperinsäure mit einem Ueberschufs von Essigsäurehydrat 30 Stunden lang auf 160° C. erhitzt, so erleidet sie keine Veränderung. Das Product dieses Versuches wurde in Wasser gegossen, wo sich eine feste Säure ausschied; diese Ausscheidung wurde zur Beseitigung von Essig-

säure gewaschen; etwa zwei Drittel davon wurden dann mit Kalk neutralisirt, das letzte Drittel zugefügt, und das Ganze im Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit starkem Alkohol gut ausgewaschen, das rückständige Salz aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt und dann mittelst Salzsäure zersetzt. Die so abgeschiedene Säure ergab, über Schwefelsäure getrocknet, 65,12 pC. Kohlenstoff und 5,64 pC. Wasserstoff; sie war somit fast reine Hydropiperinsäure, für welche sich 65,46 pC. Kohlenstoff und 5,45 pC. Wasserstoff berechnen. Dafs bei der Analyse zu wenig Kohlenstoff erhalten wurde, mag vielleicht andeuten, dafs eine kleine Menge Aceto-Hydropiperinsäure, $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)O_4$, gebildet worden war.

Wird Hydropiperinsäure mit Chloracetyl auf 150° C. erhitzt, so entsteht ein neutrales, in Wasser und in verdünnten Alkalien unlösliches Oel, vermuthlich Aceto-Hydropiperinsäure-Anhydrid; ich weifs nicht, ob gleichzeitig Aceto-Hydropiperinsäure gebildet wurde, oder nicht.

Analyse der „Deák Ferencz" Bittersalzquelle in Ofen;

von *Carl Than* *).

Die Quelle liegt an der südwestlichen Seite des Blocksberges in dem sogenannten „Adlersthal" in Ofen. Das Wasser zur Analyse wurde am 21. März 1862 geschöpft. Temperatur desselben = 7°,9 C. Das spec. Gewicht = 1,03706.

*) Der ungarischen Academie in Pesth mitgetheilt am 1. Juli 1862.

	1000 Thle. Wasser	Ein Pfund	
Schwefelsaures Magnesium	17,9914	138,174	Grane
„ Natrium	14,2044	109,090	„
„ Kalium	0,2839	2,180	„
„ Calcium	1,5136	11,624	„
Chlornatrium	2,8830	22,141	„
Zweifach-kohlens. Natrium	1,7188	13,200	„
Neutrales kohlens. Natrium	0,2653	2,038	„
Eisen- und Aluminiumoxyd	0,0089	0,068	„
Kieselsäure	0,0046	0,035	„
Summe der mineralischen Bestandtheile	38,8739	298,550	„

Summe der fixen Bestandtheile in 1000 Thln., die kohlensauren Salze als neutrale berechnet 38,3614
gefunden 38,3989.

Aufser den angeführten Bestandtheilen wurden mit Hülfe des Spectralapparates Lithium und Spuren von Strontium nachgewiesen, dagegen fehlen Rubidium und Cäsium gänzlich (in 43 Kilogrm. Wasser gesucht).

An sonstigen Bestandtheilen enthält das Wasser Spuren von Jod, von Ammoniak und bedeutende Mengen organischer Substanz.

Pesth, am 12. Juli 1862.

Ueber den Ueberchlorsäureäther;

von *H. E. Roscoe* *).

Eine für Ueberchlorsäureäther gehaltene Flüssigkeit wurde 1840 von Hare und Boyle durch Destillation von überchlorsaurem Baryum mit ätherschwefelsaurem Baryum erhalten **).

*) Journal of the London Chemical Society XV, 213.

**) Philosoph. Magazine XIX, 370 (1841).

Die genannten Beobachter geben an, dafs, was die Neigung mit Heftigkeit zu explodiren betrifft, dieser Körper keinem anderen in der Chemie bekannten nachsteht, und dafs die Explosionen durch Hitze, durch Reibung oder durch Schlag hervorgebracht werden und selbst oft ohne wahrnehmbare Ursache eintreten.

Ich habe die Bildungsweise dieses Körpers untersucht, ihn analysirt und seinen Siedepunkt annäherungsweise bestimmt, und ich habe auf diese Art häufig Gelegenheit gehabt, mich davon zu überzeugen, wie richtig jene Angaben über die äufserst explosive Natur dieses Körpers sind.

Der Ueberchlorsäureäther läfst sich nicht durch die Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung von überchlorsaurem Silber erhalten, selbst nicht wenn man bei — 10° C. operirt; Jodsilber wird ausgeschieden, aber der Ueberchlorsäureäther giebt mit Alkohol Ueberchlorsäure und gewöhnlichen Aether. Bringt man Ueberchlorsäure ($ClΘ_4H$) mit Alkohol oder Aether zusammen, so erfolgt häufig heftige Explosion, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Ueberchlorsäureäther, aber es gelang mir nicht auch nur eine geringe Menge dieses Aethers auf diese Art zu erhalten, selbst wenn die Mischung bei — 20° C. vorgenommen wurde.

In kleinen Mengen kann der Ueberchlorsäureäther durch Destillation von überchlorsaurem Kalium mit ätherschwefelsaurem Calcium erhalten werden; aber bei weitem die beste Art, diesen Körper darzustellen, ist die von Hare und Boyle angegebene, nämlich durch Destillation eines Gemenges der Baryumsalze von Ueberchlorsäure und Aetherschwefelsäure nach nahezu äquivalenten Gewichtsmengen.

Ein inniges Gemenge von 10 Grm. krystallisirtem ätherschwefelsaurem Baryum und 10 Grm. überchlorsaurem Baryum wurde zu diesem Ende in eine kleine Retorte gegeben, deren Hals abwärts gebogen war; die Retorte wurde in ein Oelbad

getaucht und dieses langsam erhitzt, während ein grofses Reagenzglas, das etwas Wasser enthielt aber sonst nicht abgekühlt war, als Vorlage benutzt wurde. Zwischen 140 und 160° C. gingen ziemlich beträchtliche Mengen einer farblosen öligen Flüssigkeit von gröfserem specifischem Gewicht, als das des Wassers, über; als die Temperatur auf 170° gestiegen war und weifse Dämpfe von Ueberchlorsäurehydrat übergingen, wurde die Destillation unterbrochen. Etwa 2 Cubikcentimeter des erwähnten Oeles wurden in jeder Operation erhalten. Nach vorsichtiger Abnahme der Vorlage mit dem Destillat wurde das Wasser, welches stark sauer reagirte, fast vollständig mittelst einer Pipette weggenommen und das Oel wiederholt mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaction kaum mehr zu bemerken war. Der gewaschene Aether wurde dann von dem überstehenden Wasser mittelst einer kleinen Pipette getrennt, wobei besondere Vorsicht gebraucht wurde, dafs kein Wasser in die Pipette eintrat, und der Aether sofort auf ein kleines trockenes Filter, das sich auf einem Draht-Triangel befand, gebracht. Nachdem er noch durch ein zweites Filter gegangen war, tropfte der Aether in ein kleines Glas, das eine gewogene Menge Alkohol enthielt, und sobald etwa 20 Tropfen des Aethers in den Alkohol gefallen waren, wurde das Glas geschlossen und wieder gewogen. Die alkoholische Lösung des Aethers wurde mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung versetzt, wodurch der Aether vollständig zersetzt wurde; nach einigem Stehen wurde das unlösliche überchlorsaure Kalium auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Alkohol, der mit Essigsäure angesäuert war, gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden mit überschüssiger Essigsäure zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Eisenoxyd geglüht, und das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Auf diese Art gaben 0,905 Grm. Ueberchlorsäureäther 0,9383

Grm. überchlorsaures Kalium und 0,0205 Grm. Chlorsilber. Diefs ergiebt in dem Ueberchlorsäureäther 27,13 pC. Chlor; nach der Formel $\text{Є}_2H_5Cl\Theta_4$ berechnen sich 27,63 pC. Chlor.

Der trockene Ueberchlorsäureäther zersetzt sich unter Explosion schon beim Uebergiefsen aus einem Gefäfs in ein anderes, oder wenn seine Theilchen auf irgend eine Art auch nur schwach erschüttert werden. Die Heftigkeit dieser Explosionen ist ungemein grofs; etwa 0,2 Grm. des Aethers, die sich in einem sehr dünnen Reagenzrohr befanden, explodirten mit solcher Gewalt, dafs ein Loch von 15 Millimeter Durchmesser und 5 Millimeter Tiefe in einem Filtergestell aus hartem Holz entstand und alle Glasgefäfse in der Nähe zerbrochen wurden. Man mufs defshalb bei dem Arbeiten mit diesem Körper äufserst vorsichtig sein; Handschuhe und Glasschirme sind unbedingt nothwendig. In Berührung mit Wasser ist der Ueberchlorsäureäther viel beständiger, und läfst sich dann schütteln oder selbst destilliren, ohne dafs eine Explosion eintritt. Unter einer dünnen Schichte Wasser erhitzt siedete er bei 74° C., bei 755mm Barometerstand.

Berichtigung.

Bei Gelegenheit der Untersuchung eines titansäurehaltigen Magneteisensteins (vgl. diese Annalen CXXIII, 348) habe ich in dem Gehalte dieses Minerals an jener Säure und in dem Spinelltypus $RO . R_2O_3$ ein Moment finden zu können geglaubt, welches bezüglich der Rolle, welche die TiO_2 darin spielt, Aufschlufs gäbe. Durch eine unrichtige Vertheilung des Sauerstoffs auf die Basen RO und R_2O_3 bin ich (S. 352) hinsichtlich der Rose'schen Auffassung zu einem unrichtigen Resultate gelangt; denn da das Glied R_2O_3 in dem analysirten Magneteisenstein von Meiches an und für sich alle

Zweifel über die Sauerstoffverbindung des Titans in sich schliefst, welche vom Standpunkte Rose's und Mosander's für die rhomboëdrischen Eisenoxyde geltend gemacht worden sind, so kann das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 im ganzen Spinell von dem einen oder dem anderen Gesichtspunkte aus betrachtet auch keine Aenderung erleiden. Ueber die Titanverbindung in Spinellen wird man nur da Aufschlufs erwarten dürfen, wo die Titansäure mit einem solchen Oxyde zu einem Molecul R_2O_3 (= $ROTiO_2$) verbunden gedacht werden mufs, das, wie etwa MgO, kein Sesquioxyd bildet. Gleichzeitig füge ich noch hinzu, dafs bei der Analyse des Magneteisensteins der gesammte Eisengehalt der salzsauren Lösung des Minerals *nach* Ausfällung der Titansäure mittelst Kochens volumetrisch bestimmt wurde, und dafs, trotzdem während der Behandlung der Flüssigkeit mit Zink keine Reduction der unlöslichen Titansäure bemerkt werden konnte, der Eisengehalt in einem durch Absetzen der Titansäure geklärten aliquoten Theil der Magneteisensteinlösung mit Chamäleon titrirt wurde.

A. Knop.

Verhalten der in Wasser gelösten schwefligen Säure bei 200°.

Wird mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit bis zu 200° erhitzt, so zerfällt die Säure in Schwefelsäure und in Schwefel, der sich in geschmolzenen Tropfen abscheidet. Ist zugleich ein Metall gegenwärtig, so entsteht Schwefelmetall. Unterschwefelsäure bildet sich nicht. Diese Beobachtung ist von Hrn. Stud. Geitner aus Schneeberg gemacht worden. *W.*

Ausgegeben am 18. October 1862.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIV. Bandes zweites Heft.

Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Bor enthalten;

von *E. Frankland.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 22. Mai 1862.)

Die Substitution eines zusammengesetzten Radicals an die Stelle eines unzerlegbaren Bestandtheils in unorganischen Verbindungen hat sich als eins der wichtigsten und fruchtbarsten Gebiete für die neueren chemischen Untersuchungen erwiesen. Die Anwendung dieser Art von Substitution auf unorganische Verbindungen von Metallen liefs eine ganz neue und ausgedehnte Familie organischer Substanzen zur Darstellung kommen — die metallhaltigen organischen Verbindungen —, Körper, welche niemals natürlich vorkommend gefunden werden, ausgezeichnet durch ihre scharf markirten Verwandtschaften und fähig in einzelnen Fällen, ihrerseits wieder zahlreiche Substitutionen ähnlicher Art zu bewirken. Die Ausführung dieser Art von Substitution bei gewissen unorganischen Verbindungen des Stickstoffs und des Phosphors durch Hofmann hat nicht nur die Wissenschaft mit einer Schaar neuer und interessanter Verbindungen bereichert, sondern auch unsere Kenntnisse über die organischen Basen

auf eine Stufe der Vollständigkeit erhoben, welche für keine andere Klasse von Verbindungen erreicht ist. In neuester Zeit haben die Versuche nicht gefehlt, diese Reactionen auf die Sauerstoffverbindungen der Metalloïde auszudehnen, und obgleich sich auf diesem Theile des Gebietes erheblichere Schwierigkeiten zeigen, so sind doch diese Versuche nicht selten erfolgreich gewesen. So ist das Stickoxyd zu Dinitroäthyl- und Dinitromethylsäure umgewandelt worden*), das Anhydrid der schwefligen Säure zu Aethylotrithionsäure und Methylodithionsäure**), und das Anhydrid der Kohlensäure zu Propionsäure und Essigsäure***).

Die letzterwähnte Reaction — welche den von Kolbe und mir selbst †) aufgestellten Ansichten zur Bestätigung gereicht, dafs organische Verbindungen im Allgemeinen Nichts Anderes sind als Substitutionen derselben Art, die in Kohlenoxyd, in Kohlensäure und vielleicht in anderen unorganischen Kohlenstoffverbindungen vor sich gegangen sind — weckte natürlich den Wunsch, diese Untersuchung auf die Sauerstoffverbindungen des Bors und des Siliciums auszudehnen, welche man gewöhnlich als dem Kohlensäure-Anhydrid in gewissen wichtigen Beziehungen analog betrachtet. In dieser Absicht liefsen wir, Herr Duppa und ich, Zinkäthyl auf borsaures Aethyl einwirken, und es gelang uns auf diese Art, den ganzen Sauerstoffgehalt der Borsäure durch Aethyl zu ersetzen. Wir haben bereits einige Eigenschaften der so entstehenden merkwürdigen Verbindung, des Boräthyls (*boric ethide*), in einer kurzen Mittheilung beschrieben ††). Ich bedauere, dafs mir für die weitere Untersuchung dieses Körpers

*) Diese Annalen XCIX, 342.

**) Daselbst CII, 73 u. CVI, 287.

***) Daselbst CVII, 125 u. CXI, 234.

†) Daselbst CI, 257.

††) Daselbst CXV, 319.

und für die Ausdehnung der Untersuchung auf die homologe Methylverbindung die Mitwirkung meines Freundes und Arbeitsgenossen nicht mehr zu Theil wurde, welcher mir in dem Anfang dieser Untersuchung so schätzbare Beihülfe geleistet hatte, aber gegen seinen Willen gezwungen war, von einer weiteren Betheiligung an derselben abzustehen.

Der erste Versuch, den Sauerstoff im Borsäure-Anhydrid durch Aethyl zu ersetzen, wurde in der Art ausgeführt, dafs fein gepulvertes Borsäure-Anhydrid der Einwirkung des Zinkäthyls bei verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wurde; aber es ergab sich, dafs das Zinkäthyl unter diesen Umständen die gewünschte Substitution nicht zu bewirken vermag. Auch wurde das Borsäure-Anhydrid nicht im Geringsten verändert bei der Behandlung mit Wanklyn's Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl, obgleich es mit derselben mehrere Tage lang digerirt und erhitzt wurde. Es konnte kaum zweifelhaft sein, dafs diese Unveränderlichkeit des Borsäure-Anhydrids darauf beruhte, dafs es in der umgebenden Flüssigkeit vollkommen unlöslich war, und defshalb wurde es, um es unter günstigere Bedingungen für die Einwirkung des Zinkäthyls zu bringen, zu borsaurem Aethyl umgewandelt.

Das borsaure Aethyl wurde nach Rose's Verfahren*) dargestellt, welches darin besteht, ein inniges Gemenge von äthylschwefelsaurem Kali und entwässertem Borax zu destilliren. Als bestes Verhältnifs ergab sich das von 2 Gewichtsth. Borax auf 3 Gewichtstheile äthylschwefelsaures Salz, aber die Ausbeute an borsaurem Aethyl war sehr gering, und der gröfsere Theil des Products bestand aus Alkohol. Bei der von Rose empfohlenen Beseitigung des letzteren durch Rectification ging viel borsaures Aethyl verloren; befriedigen-

*) Pogg. Ann. XCVIII, 245.

dere Resultate (man erhält nahezu die doppelte Menge an reinem borsaurem Aethyl) wurden erhalten durch Beseitigung des Alkohols mittelst Chlorcalciums. Bei folgendem Verfahren blieb ich zuletzt stehen. Etwa 3 Pfund des Gemenges von Borax und äthylschwefelsaurem Kali wurden in einen gewöhnlichen Papin'schen Digestor gebracht, welcher in ein Sandbad gestellt und einer allmählig steigenden Temperatur ausgesetzt wurde, so lange flüchtige Producte übergingen. Das bei mehreren solchen Operationen erhaltene rohe Destillat wurde dann mit etwa $^1/_4$ seines Gewichtes an geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und geschüttelt, bis das letztere aufgelöst war. Die Flüssigkeit war nun in zwei Schichten geschieden : eine untere alkoholische Lösung von Chlorcalcium, und eine obere fast alles borsaure Aethyl nebst nur wenig Alkohol enthaltende. Die obere Schichte wurde decantirt und der fractionirten Destillation unterworfen. Sie begann bei etwa 85° C. zu sieden, aber das Thermometer stieg rasch auf 118° C., und zwischen dieser Temperatur und 125° C. destillirte der gröfsere Theil der übrigen Flüssigkeit, und dieser diente für die nachstehende Untersuchung. In der Retorte blieb eine dicke ölige Flüssigkeit, welche aus einer Verbindung von Borsäure mit weniger Aethyloxyd zu bestehen schien.

Bei Zusatz von Zinkäthyl zu dem so erhaltenen borsauren Aethyl erfolgte allmälig eine beträchtliche Temperaturerhöhung, während zugleich ein durchdringender und eigenthümlicher Geruch sich entwickelte, welcher dem Dampf eines flüchtigen Körpers anzugehören schien, der nicht selten sich entzündete, wenn der Kork von dem Kolben, in welchem die Einwirkung stattgefunden hatte, weggenommen wurde. Einige vorläufige Versuche zeigten, dafs dieser flüchtige Körper sich unverändert von dem Gemenge abdestilliren liefs, und dafs er mit Wasser weder mischbar war, noch anscheinend durch dasselbe zersetzt wurde. Er war auch selbstentzündlich, und

die schöne grüne Flamme, mit welcher er brannte, bewies, dafs Bor einen Bestandtheil des Körpers ausmachte.

Um diesen Körper in genügender Menge darzustellen, wurden einige Unzen borsaures Aethyl in einen geräumigen, mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossenen Kolben gebracht. Durch die eine der Oeffnungen im Kork ging ein Thermometer, dessen Kugel in das borsaure Aethyl tauchte, und durch die andere eine kurze, an beiden Enden offene Glasröhre von $^1/_4$ Zoll Durchmesser. Portionenweise wurde nun reines Zinkäthyl mittelst einer Pipette durch die kurze Glasröhre zu dem borsauren Aethyl gebracht; die nach jedem Zusatz erfolgende Temperaturerhöhung liefs man sich wieder ausgleichen, bevor die nächste Portion Zinkäthyl zugesetzt wurde. Wenn ein weiterer Zusatz von Zinkäthyl keine Temperaturerhöhung mehr hervorbrachte, so wurde dies als ein Anzeichen der Vollendung der Einwirkung betrachtet; diefs trat jedoch erst ein, wenn eine verhältnifsmäfsig sehr grofse Menge Zinkäthyl zugesetzt worden war.

Die in dem Kolben enthaltene Flüssigkeit wurde nun der Destillation in einem Oelbad unterworfen. Sie begann bei 94° C. zu sieden, und zwischen dieser Temperatur und 140° ging eine beträchtliche Menge einer farblosen Flüssigkeit über. Die Destillation stockte dann plötzlich, und um die Bildung secundärer Zersetzungsproducte bei Anwendung stärkerer Hitze zu vermeiden, wurde die Operation unterbrochen. Der in dem Kolben enthaltene Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer grofskrystallinischen, aus Zinkäthylat und Zinkäthyl bestehenden Masse. Bei der Rectification begann das Destillat bei 70° zu sieden, aber das Thermometer stieg rasch auf 95°, bei welcher Temperatur die letzten zwei Drittel der Flüssigkeit übergingen, welche besonders aufgesammelt wurden. Das so erhaltene Product zeigte bei nochmaliger Destillation einen constanten Siedepunkt.

Die Analyse dieser Flüssigkeit und der anderen in der vorliegenden Abhandlung zu beschreibenden Borverbindungen durch Verbrennung mit Kupferoxyd bot einige Schwierigkeiten, theils wegen der Verflüchtigung der Borsäure mit dem Wasserdampf, theils wegen der Neigung der geschmolzenen Borsäure, Kohletheilchen einzuhüllen und ihre Verbrennung zu verhindern. Glücklicher Weise waren die hierdurch veranlafsten Fehler nicht so erheblich, Zweifel bezüglich der analytischen Resultate entstehen zu lassen, wenn auch in einigen Fällen der für Wasserstoff gefundene Ueberschufs und der für Kohlenstoff gefundene Verlust etwas gröfser sind, als diefs sonst gewöhnlich der Fall ist. Zur Bestimmung des Bors in der nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Flüssigkeit wurde der Umstand benutzt, dafs die letztere sich bei dem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° vollständig zersetzt. Alles Bor wird hierbei zu Borsäure umgewandelt, aber die letztere liefs sich nicht durch directes Eindampfen der salpetersauren Lösung bestimmen, da der Verlust an Borsäure sich hierbei bis an 15 oder 20 pC. von der ganzen Borsäuremenge belaufen konnte. Keine der bekannten Methoden zur Bestimmung der Borsäure schien für den vorliegenden Fall angemessen, und ich mufste defshalb nach einer neuen suchen. Nachdem ich verschiedene Verfahren mit unbestimmtem Erfolge versucht hatte, ergaben folgende Versuche, dafs durch Eindampfen der salpetersauren Lösung der Borsäure mit einem bekannten Gewichte überschüssiger Magnesia und Glühen des Rückstandes sich Resultate erhalten lassen, welche, wenn auch nicht vollkommen genau, doch für den zu analysirenden Körper den Borgehalt höchstens um 0,7 pC. zu klein ergeben.

I. 1,4310 Grm. Borsäure ergaben in der angegebenen Weise behandelt einen Verlust, welcher 2,55 pC. Borsäure oder 0,73 pC. Bor entsprach.

II. 0,5957 Grm. Borsäure ergaben bei gleichem Verfahren einen Verlust, welcher 0,56 pC. Bor entsprach.

III. 2,2477 Grm. Borsäure ergaben bei gleicher Behandlung einen Verlust, welcher 0,35 pC. Bor entsprach.

IV. 1,1845 Grm. Borsäure ergaben ebenso einen Verlust, welcher 0,51 pC. Bor entsprach.

V. 0,4125 Grm. Borsäure ergaben bei gleicher Behandlung weder Gewichtszunahme noch Verlust.

VI. 0,8398 Grm. Borsäure ergaben bei gleichem Verfahren einen 0,48 pC. Bor entsprechenden Verlust.

VII. 1,1637 Grm. Borsäure ergaben ebenso einen 0,58 pC. Bor entsprechenden Verlust.

VIII. 1,4601 Grm. Borsäure ergeben einen Verlust, welcher 0,57 pC. Bor entsprach.

IX. 1,6307 Grm. Borsäure ergaben einen Verlust, welcher 0,47 pC. Bor entsprach.

Die neue Borverbindung ergab bei der Analyse folgende Resultate :

I.	0,1307 Grm.	gaben	0,3506 CO_2	und	0,1818 HO.
II.	0,1144 „	„	0,3068 „	„	0,1625 „
III.	0,1071 „	„	0,0380 BO_3		

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $B\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.$:

	berechnet		gefunden.			
			I.	II.	III.	im Mittel
C_{12}	72	73,55	73,16	73,14	—	73,15
H_{15}	15	15,42	15,45	15,78	—	15,61
B	10,9	11,03	—	—	11,08	11,08
	97,9	100,00				99,84.

Dieser Körper kann passend als *Boräthyl (boric ethide)* bezeichnet werden. Er entsteht offenbar in der Art, dafs die 3 Atome Sauerstoff in der Borsäure durch 3 At. Aethyl ersetzt werden, entsprechend der Gleichung :

$$\underbrace{2\,B\left\{\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right.}_{\text{Bors. Aethyl}} + \underbrace{3\,Zn_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Zinkäthyl}} = \underbrace{2\,B\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Boräthyl}} + \underbrace{6\,\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Zinkäthylat.}}$$

Das hierbei entstehende Zinkäthylat vereinigt sich mit Zinkäthyl zu der krystallinischen Verbindung, deren schon oben erwähnt wurde. Hierauf beruht es, dafs eine so sehr grofse Menge Zinkäthyl angewendet werden mufste, um die Einwirkung eine vollständige sein zu lassen.

Das Boräthyl besitzt folgende Eigenschaften. Es ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem Geruch; sein Dampf wirkt heftig reizend auf die Schleimhäute und bewirkt reichliches Thränen der Augen. Das specifische Gewicht des Boräthyls ist 0,6961 bei 23° C.; es siedet bei 95° C. Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes nach Gay-Lussac's Verfahren ergab die folgenden Zahlen :

Gewicht des Boräthyls	0,2839 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	96,68 CC.
Temperatur des Oelbads	149° C.
Barometerstand	760,5 MM.
Differenz der Quecksilberstände innerhalb und aufserhalb der Röhre	1,5 MM.
Höhe der Oelsäule	328,0 MM.

Aus diesen Daten berechnet sich das specifische Gewicht des Dampfes zu 3,4006. Diese Zahl stimmt sehr nahe mit derjenigen überein, welche sich nach der Annahme berechnet, dafs das Boräthyl bezüglich der Volumzusammensetzung dem Dreifach-Chlorbor correspondire; wie sich aus folgender Berechnung ergiebt :

1 Vol. Bordampf	0,75319
3 „ Aethyl	6,0117
4 Vol. condensirt zu 2 Vol.	$\frac{6,76489}{2} = 3,38244.$

Das specifische Gewicht des Boräthyldampfes wächst beträchtlich, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkt nähert; so ergab eine bei 132° C. gemachte Bestimmung die Zahl 3,5979, und eine bei 101,6° gemachte die Zahl 3,757.

Das Boräthyl ist unlöslich in Wasser und wird bei längerer Berührung mit demselben nur sehr langsam zersetzt.

Jod äufsert selbst bei 100° kaum Einwirkung auf es. Auf concentrirter Salpetersäure schwimmt es mehrere Minuten lang ohne Veränderung, aber plötzlich tritt lebhafte Einwirkung ein und Krystalle von Borsäure scheiden sich aus. Wenn Boräthyldampf mit Luft in Berührung kommt, so bildet er schwache bläulich-weifse Dämpfe, die, wie man im Dunkeln sieht, von einer leckenden blauen Flamme ausgehen. Die Flüssigkeit entzündet sich an der Luft von selbst, und brennt mit einer schönen grünen, etwas rufsenden Flamme. In Berührung mit reinem Sauerstoffgas explodirt das Boräthyl. Es ist für sich ein ziemlich beständiger Körper; eine Portion desselben, welche 2 Jahre lang in eine Glasröhre eingeschmolzen gewesen war, liefs Nichts, was auf Zersetzung schliefsen lassen könnte, erkennen.

Wird Boräthyl mit starker Chlorwasserstoffsäure über Quecksilber auf 99° C. erhitzt, so entwickelt sich langsam eine beträchtliche Menge Aethylwasserstoff. 0,0517 Grm. Boräthyl gaben, in dieser Art behandelt so lange sich noch Gas entwickelte, 35,33 CC. bei 11,1° C. und unter 248,4 MM. Quecksilberdruck, entsprechend 11,11 CC. bei 0° C. und unter 760 MM. Quecksilberdruck. Gemäfs der Gleichung :

$$B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases} + HCl = B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\Big\}$$

sollten sich 11,31 CC. Aethylwasserstoff, gemessen bei 0° C. und unter 760 MM. Quecksilberdruck, entwickelt haben. Dafs das bei dieser Einwirkung entwickelte Gas Aethylwasserstoff ist, geht aus folgenden Daten hervor :

I.

Spannkraft des angewendeten Gases (trocken)	225,3 MM.	bei	13,9° C.
„ nach Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure (trocken) . . .	223,9 „	„	13,9 „

II.

Spannkraft des angewendeten Gases (trocken)	23,7 MM	bei	14,7° C.
„ nach Zusatz von Sauerstoff (trocken)	253,9 „	„	14,7 „
„ nach der Explosion (trocken) . .	195,6 „	„	14,7 „
„ nach der Absorption der Kohlensäure (trocken)	147,7 „	„	14,7 „

Aus *I.* geht hervor, dafs Glieder der Reihe des ölbildenden Gases in dem untersuchten Gas nicht enthalten waren. Aus *II.* geht hervor, dafs das untersuchte Gas die Zusammensetzung und die Condensation des Aethylwasserstoffes besitzt, von welchem 1 Vol. bei der Verbrennung 3,5 Vol. Sauerstoff verzehrt und 2 Vol. Kohlensäure bildet; die bei dem Versuch erhaltenen Zahlen entsprechen folgendem Verhältnifs :

Volum : Brennbares Gas		Verzehrter Sauerstoff		Gebildete Kohlensäure
23,7	:	82,5	:	47,9
= 1	:	3,48	:	2,01.

Erhitzt man das Boräthyl mit Wasser während einiger Stunden auf 99°, so zeigt sich auch eine ähnliche, aber nur äufserst langsam vor sich gehende Zersetzung; selbst bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure ist die Einwirkung eine so langsame, dafs es mir unmöglich war, die Verbindung $B(C_4H_5)_2Cl$ (*boric chlorethide*) in genügender Menge für die Untersuchung ihrer Eigenschaften darzustellen. — In der Kälte übt starke wässerige Fluorwasserstoffsäure keine Einwirkung auf Boräthyl aus, welches sich auch kaum verändert, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden lang auf 99° C. erhitzt wird. Auch als Boräthyl mit Natrium in einer zugeschmolzenen Röhre 14 Tage lang mäfsig erhitzt wurde, erlitt es keine bemerkliche Veränderung.

Verbindung des Boräthyls mit Ammoniak, $NH_3 + B(C_4H_5)_3$ (*Ammonia-boric ethide*). — Läfst man einige Tropfen Boräthyl in einer mit Quecksilber gefüllten trockenen Eudiometerröhre aufsteigen und läfst dann trockenes Ammoniakgas in dieselbe Röhre treten, so verdichtet sich jede eintretende Blase dieses Gases eben so plötzlich, wie eine Blase von Wasserdampf in kaltem Wasser. Eine grofse Menge Ammoniak wird auf diese Weise durch Boräthyl begierig absorbirt. Um die so entstehende Verbindung in gröfserer Menge darzustellen, wurden einige Gramme Boräthyl in eine kleine mit

Stickgas gefüllte Flasche gebracht und diese mit Eis umgeben; ein Strom von trockenem Ammoniakgas wurde nun in die Flasche geleitet, so lange Absorption statthatte, und zuletzt wurde das so erhaltene Product erwärmt, um das überschüssige Ammoniak auszutreiben, und im leeren Raum über Schwefelsäure 24 Stunden lang stehen gelassen. Das Product krystallisirte nicht und liefs sich nicht, aufser im leeren Raum, ohne Zersetzung destilliren. Bei der Analyse ergab es 61,43 pC. Kohlenstoff und 15,43 pC. Wasserstoff; die Formel $NH_3 + B(C_4H_5)_3$ verlangt 62,66 pC. Kohlenstoff und 15,66 pC. Wasserstoff. Die unvermeidliche geringe Oxydation des Boräthyls während der für den Versuch nöthigen Manipulationen erklärt in genügender Weise die zwischen Versuch und Berechnung für den Kohlenstoff- und für den Wasserstoffgehalt stattfindenden Differenzen; ich würde jedoch erneute Versuche gemacht haben, diese Verbindung noch reiner zu erhalten, hätte nicht die Untersuchung der entsprechenden Methylverbindung, welche ich weiter unten beschreiben werde, es aufser allen Zweifel gesetzt, dafs die oben gegebene Formel die Zusammensetzung der in Rede stehenden Aethylverbindung richtig ausdrückt.

Diese Verbindung $NH_3 + B(C_4H_5)_3$ ist eine etwas ölige Flüssigkeit, welche einen aromatischen Geruch und alkalische Reaction besitzt. Kohlensäure wirkt auf sie selbst bei Gegenwart von Wasser nicht ein, aber andere Säuren zersetzen sie sofort und machen Boräthyl frei. Wird sie der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so findet selbst im Verlauf mehrerer Stunden kaum eine irgend bemerkbare Absorption von Sauerstoff statt.

Oxydationsproduct des Boräthyls, $B(C_4H_5)_3O_4$. — Läfst man Boräthyl in einer Flasche sich allmälig oxydiren, erst durch Zutritt von trockener Luft und dann von trockenem Sauerstoffgas, so wird es zu einer farblosen Flüssigkeit,

welche bei 125° C. siedet, aber sich unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck nicht ohne theilweise Zersetzung destilliren läfst. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft dieses Oxydationsproduct in einem Strome von trockenem Kohlensäuregas ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Im leeren Raume läfst es sich ohne Zersetzung destilliren, und eine auf diese Art rectificirte Portion ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

I. 0,2681 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,5359 CO_2 und 0,2720 HO.

II. 0,2246 Grm. gaben in gleicher Weise 0,4376 CO_2 und 0,2303 HO.

Aus den bereits erwähnten Ursachen war die vollständige Verbrennung dieses Körpers nur sehr schwierig zu erreichen; doch stimmen die eben angegebenen Zahlen genügend mit der Formel $B(C_4H_5)_3O_4$, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72,0	55,42	54,52	55,10
H_{15}	15,0	11,54	11,27	11,92
B	10,9	8,39	—	—
O_4	32,0	24,65	—	—
	129,8	100,00.		

Ich betrachte diese Flüssigkeit als eine Verbindung von Aethyläther mit einem Körper von der Formel $B\begin{cases}C_4H_5\\O\\O\end{cases}$, welcher sich von der Borsäure durch Substitution von 1 At. Aeq. Aethyl an die Stelle von 1 Aeq. Sauerstoff ableitet (in der englischen Nomenclatur ist für diesen Körper die Bezeichnung *Boric dioxyethide* passend, und für seine Verbindung mit Aethyläther die Bezeichnung *Diethylate of boric dioxyethide*). Die Formel jener Flüssigkeit wäre somit

$$B\begin{cases}C_4H_5\\O\\O\end{cases} + \begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}O_2 \text{ oder } B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases}$$

zu schreiben, und ihre Bildung aus Boräthyl zu erklären gemäfs der Gleichung

$$B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases} + O_4 = B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases}.$$

Diese Betrachtung der Constitution und der Bildungsweise dieses Oxydationsproductes wird unterstützt durch das Verhalten desselben zu Wasser; denn bei dem Zusammenbringen jenes Productes mit Wasser erfolgt augenblicklich Zersetzung unter Bildung von Alkohol und eines zweiten Zersetzungsproductes, welchem die Formel $B\begin{cases}C_4H_5\\HO_2\\HO_2\end{cases}$ (und in der englischen Nomenclatur die Benennung *Dihydrate of boric dioxyethide*) zukommt, entsprechend der Gleichung:

$$B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases} + 2\,\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O_2 = B\begin{cases}C_4H_5\\HO_2\\HO_2\end{cases} + 2\,\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\Big\}O_2.$$

Die Verbindung $B\begin{cases}C_4H_5\\HO_2\\HO_2\end{cases}$ läfst sich im reinen Zustande zweckmäfsig auf die Art darstellen, dafs man ihre wässerige Lösung mit Aether schüttelt, welcher die Borverbindung aufnimmt, dann die ätherische Lösung decantirt und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strome von trockenem Kohlensäuregas eindampft; die neue Verbindung bleibt dann als eine trockene, weifse, sehr flüchtige krystallinische Verbindung zurück. Sie wurde in gelinder Wärme in einem Strome von trockenem Kohlensäuregas sublimirt, und ich liefs sie dabei in gewogenen Röhren sich verdichten, welche nun die zu den Analysen angewendeten Quantitäten enthielten.

I. 0,3870 Grm gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd in einem Luftstrom 0,4652 CO_2 und 0,3285 HO.

II. 0,5087 Grm. gaben durch Oxydation mit Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre, Uebersättigen der Flüssigkeit mit einem bekannten Gewichte Magnesia und Eindampfen zur Trockne 0,2387 BO_3.

Diese Zahlen entsprechen der oben gegebenen Formel
$B\begin{cases} C_4H_5 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{cases}$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_4	24,0	32,47	32,78	—
H_7	7,0	9,47	9,48	—
B	10,9	14,75	—	14,66
O_4	32,0	43,31	—	—
	73,9	100,00		

Diese Verbindung ist ein farbloser flüchtiger krystallinischer Körper, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch und einen sehr intensiv süfsen Geschmack. Der Luft ausgesetzt verdunstet sie bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie zu gleicher Zeit theilweise Zersetzung erleidet und stets einen geringen Rückstand von Borsäure läfst. Sie läfst sich ohne Veränderung bei etwa 40° C. in einem Strome trockenen Kohlensäuregases sublimiren und verdichtet sich dann zu prächtigen, denen des Naphtalins ähnlichen Krystallblättern. Sie schmilzt bei mäfsigem Erwärmen und siedet bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Ihr Dampf schmeckt intensiv süfs. Die Verbindung $B(C_4H_5)O_2$ (*boric dioxyethide*) könnte als das Anhydrid einer zweibasischen Säure betrachtet werden; die Verbindung $B(C_4H_5)(C_4H_5O_2)_2$ (*diethylate of boric dioxyethide*) wäre dann der Aether dieser Säure, und die eben beschriebene flüchtige krystallinische Verbindung wäre das Hydrat der Säure selbst. Letztere Verbindung röthet in der That Lackmuspapier, aber in anderen Beziehungen treten ihre sauren Eigenschaften sehr zurück und es ist mir nicht gelungen, sie mit Basen zu bestimmten salzartigen Verbindungen zu vereinigen. Es läfst sich somit kaum für diese Verbindung ein Platz unter den Säuren beanspruchen.

Indem ich das Boräthyl als durch Substitution des Aethyls im Zinkäthyl an die Stelle des Sauerstoffs in der Borsäure gebildet betrachtete, gab ich für die Einwirkung die Gleichung:

$$\underbrace{2\,B\left\{\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right.}_{\text{Bors. Aethyl}} + \underbrace{3\,Zn_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Zinkäthyl}} = \underbrace{2\,B\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Boräthyl}} + \underbrace{6\,\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Zinkäthylat}}.$$

Eine andere, aber viel weniger wahrscheinliche Betrachtungsweise für diese Einwirkung bietet sich in der Annahme, dafs die 3 At. Aethyl im Boräthyl schon in dem borsauren Aethyl anwesend gewesen wären und die Einwirkung des Zinkäthyls lediglich darin bestehe, den ganzen Sauerstoffgehalt aus dem borsauren Aethyl herauszubringen. Kekulé*) hat in der That diese letztere Betrachtungsweise rückhaltslos angenommen.

So lange das organische Radical in der Zinkverbindung und das im borsauren Aethyl identisch sind, ist es unmöglich zu entscheiden, ob die drei einzelnen Aethylatome im Boräthyl ursprünglich im borsauren Aethyl enthalten waren oder aus dem Zinkäthyl stammen. Bezeichnet man mit einem Sternchen die Aethylatome, welche schliefslich in dem Boräthyl enthalten sind, so läfst sich unmöglich in entscheidender Weise darthun, ob die Einwirkung entsprechend der ersten oder entsprechend der zweiten unter den beiden folgenden Gleichungen vor sich geht:

$$1)\quad 2\,B\left\{\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right. + 3\,Zn_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5{*}\\C_4H_5{*}\end{matrix}\right. = 2\,B\left\{\begin{matrix}C_4H_5{*}\\C_4H_5{*}\\C_4H_5{*}\end{matrix}\right. + 6\,\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}O_2;$$

$$2)\quad 2\,B\left\{\begin{matrix}C_4H_5{*}O_2\\C_4H_5{*}O_2\\C_4H_5{*}O_2\end{matrix}\right. + 3\,Zn_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right. = 2\,B\left\{\begin{matrix}C_4H_5{*}\\C_4H_5{*}\\C_4H_5{*}\end{matrix}\right. + 6\,\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}O_2.$$

Wenn wir auch die an der Einwirkung Theil nehmenden Atome nicht so, wie es hier geschehen ist, einzeln bezeich-

*) In seinem Lehrbuche der organischen Chemie.

nen können, so lassen sich doch die Bewegungen der Alkoholradicalatome in untrüglicher Weise auf die Art verfolgen, dafs man dieselben in den zwei zur Einwirkung kommenden Verbindungen wechseln läfst. Die Untersuchung der Einwirkung des Zinkmethyls auf borsaures Aethyl würde offenbar zur Entscheidung zwischen den zwei eben sich gegenüber gestellten Ansichten führen. Entstände das Boräthyl auch bei dieser Einwirkung, so wäre Kekulé's Ansicht gerechtfertigt; aber wenn bei dieser Einwirkung Bormethyl entsteht, dann ist die Richtigkeit der von mir und Duppa ursprünglich aufgestellten Betrachtungsweise bewiesen. Das Folgende enthält die Resultate, welche bei dieser Untersuchung erhalten wurden.

Bormethyl. — Wenn eine starke ätherische Lösung von Zinkmethyl mit borsaurem Aethyl zusammengebracht wird, so läfst sich eine 8 bis 10° C. betragende Temperaturerhöhung beobachten, während zugleich ein höchst intensiv scharfer Geruch sich entwickelt. Dieser Geruch ist zwar dem des Boräthyls ähnlich, aber weit stärker und die Schleimhaut anhaltender reizend. Eine langsame Entwicklung von selbstentzündlichem Gas, das mit prächtiger grüner Flamme brannte, wurde gleichfalls wahrgenommen, und diese Gasentwicklung ging rascher vor sich, als die die genannten Substanzen enthaltende Flasche in der Hand erwärmt wurde. Vorläufige Versuche ergaben, dafs dieses Gas nahezu unlöslich in Wasser war, aber fast vollständig löslich in Alkohol; der hierbei ungelöst bleibende Rückstand war Sumpfgas, welches von der Einwirkung des Alkohols auf Spuren von Zinkmethyldampf herstammte, mit welchen das Gas verunreinigt war. Das Gas liefs sich mittelst einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht verdichten. Es wurde, abgesehen von einem geringen Gehalt an Sumpfgas, sofort durch Ammoniakflüssigkeit gelöst, und aus dieser Lösung wiederum bei dem Neutralisiren der-

selben mit einer Säure unverändert abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure war ohne Einwirkung auf dieses Gas.

Diese Wahrnehmungen leiteten zu folgendem Plan, das Gas im reinen Zustand zu erhalten. Etwa 2 Unzen borsaures Aethyl wurden in einer kleinen Flasche mit etwas mehr als dem gleichen Volum einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl — von solcher Stärke, dafs sie in hohem Grade selbstentzündlich war — gemischt. Die lose verkorkte Flasche wurde in eiskaltes Wasser gestellt und darin einige Stunden lang gelassen, bis die Einwirkung eine vollständige war; dann wurde eine durch einen Kork gehende gebogene Glasröhre aufgesetzt, bestimmt, das Gas in eine zweite, von einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgebene Flasche zu leiten; aus dieser Flasche trat das Gas in eine dritte, welche etwa $^1/_2$ Unze starker Ammoniakflüssigkeit enthielt. Die Luft in dem ganzen Apparat wurde nun durch Stickstoff ersetzt, und die das borsaure Aethyl und das Zinkmethyl enthaltende Flasche aus dem eiskalten Wasser herausgenommen. Eine schwache Gasentwicklung begann sofort, welche in passender Weise dadurch geregelt wurde, dafs man die Entwicklungsflasche in kaltes Wasser tauchte, welches langsam erwärmt wurde. Das Gas gab bei dem Durchgehen durch die mittelst der Kältemischung abgekühlte Flasche fast allen Aether- und Zinkmethyldampf ab, mit welchem es verunreinigt war, und bei dem Zutritt zu der Ammoniakflüssigkeit wurde das Gas augenblicklich absorbirt, während andere etwa vorhandene Gase unabsorbirt in die Atmosphäre entwichen. Die Ammoniakflüssigkeit wurde bald von einer Schichte einer leichteren Flüssigkeit bedeckt, deren Menge zunahm, so lange der Gasstrom andauerte. Die die Ammoniakflüssigkeit enthaltende Flasche wurde nun aus dem Verband mit dem übrigen Apparat herausgenommen, und für die weitere Operation zurück-

gestellt. Der Rückstand in der Entwicklungsflasche erstarrte bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Es blieb nun nur übrig, die gasförmige Borverbindung aus der Vereinigung mit Ammoniak wieder abzuscheiden. Zu diesem Zweck wurde die die Ammoniakflüssigkeit enthaltende Flasche mit einer Trichterröhre versehen, welche unter der Oberfläche der Flüssigkeit mündete, und mit einer Gasentwickelungsröhre, welche zu einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Kugelapparat leitete; endlich wurde das andere Ende dieses Apparates mit einem mit Quecksilber gefüllten Gashalter verbunden. Um gefährliche Explosionen bei der Entwickelung des selbstentzündlichen Gases aus seiner Vereinigung mit Ammoniak zu vermeiden, wurden alle Luft enthaltenden Theile des Apparats mit Stickgas gefüllt. Nachdem Alles in dieser Weise vorbereitet war, wurde verdünnte Schwefelsäure allmälig durch die Trichterröhre in die die Ammoniakflüssigkeit enthaltende Flasche gegossen, und hierbei diese Flasche häufig geschüttelt. Gasentwickelung trat erst ein, als das überschüssige Ammoniak neutralisirt war; dann aber auch war die Gasentwickelung eine reichliche, und der zeitweise Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure genügte, einen Gasstrom von passender Stärke zu unterhalten. Das Gas liefs man frei durch den niedergedrückten Gashalter entströmen, bis eine Probe, dadurch dafs sie sich ohne Rückstand in Ammoniakflüssigkeit löste, ergab, dafs alles Stickgas aus dem Apparat ausgetrieben war. Die Ausgangsröhre des Gashalters wurde nun geschlossen und das Gas in genügender Menge für die nachstehenden Versuche aufgesammelt.

Die folgenden Bestimmungen, zusammen mit den Analysen der Ammoniakverbindung, zeigen, dafs dieses Gas *Bormethyl* *(boric methide)* und seine Formel $B\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.$ ist.

I. Eine unbestimmte Menge des Gases wurde vorsichtig über glühendes Kupferoxyd geleitet, die entstehende Kohlensäure und das Wasser in gewöhnlicher Weise aufgesammelt und gewogen.

0,5875 Grm. CO_2 und 0,3664 Grm. HO wurden erhalten.

Hiernach ist das Verhältnifs der Anzahlen der Kohlenstoff- und der Wasserstoffatome = 2 : 3 (gefunden 2 : 3,04).

II. Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Gases ergab folgende Resultate :

Temperatur des Raums beim Verschliefsen des Ballons	12,2° C.
Barometerstand	759,4 MM.
Differenz der Quecksilberstände im Hals des Ballons und aufserhalb	4,5 MM.
Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons . . .	28,7500 Grm.
Temperatur im Wagekasten	16,1° C.
Gewicht des mit trockener Luft gefüllten Ballons *)	28,5882 Grm.
Temperatur im Wagekasten	15,0° C.
Capacität des Ballons	141,7 CC.

Aus diesen Daten berechnet sich das specifische Gewicht des Gases zu 1,9108, eine Zahl, welche nahe mit der für Bormethyl unter der Voraussetzung sich berechnenden übereinstimmt, dafs dieses 1 Vol. Bordampf und 3 Vol. Methylgas, diese 4 Volume auf 2 Vol. condensirt, enthält :

*) Das Gas in dem Ballon wurde in der Art durch trockene Luft ersetzt, dafs man den Ballon zuerst in ein grofses mit Kohlensäuregas gefülltes Glasgefäfs brachte und einen raschen Strom von trockenem Kohlensäuregas in den Ballon leitete, um das selbstentzündliche Gas auszutreiben, welches aus dem Hals des Ballons mit beträchtlicher Geschwindigkeit entströmend an der oberen Grenzschichte der Kohlensäure ankam und hier in schön sich kräuselnden grünen Flammen verbrannte. Der Ballon wurde nun mehrere Male ausgepumpt und mit trockener Luft gefüllt.

1 Vol. Bordampf . . .	0,75319
3 Vol. Methylgas . . .	3,10956
	3,86275

$$\frac{3{,}86275}{2} = 1{,}93137.$$

Das Bormethyl entsteht aus borsaurem Aethyl und Zinkmethyl entsprechend der Gleichung :

$$\underbrace{2\,B\begin{Bmatrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{Bmatrix}}_{\text{Bors. Aethyl}} + \underbrace{3\,Zn_2\begin{Bmatrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{Bmatrix}}_{\text{Zinkmethyl}} = \underbrace{2\,B\begin{Bmatrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{Bmatrix}}_{\text{Bormethyl}} + \underbrace{6\,\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\Big\}O_2}_{\text{Zinkäthylat.}}$$

Die Bildung des Bormethyls unter diesen Umständen beweist in der entscheidendsten Weise, dafs die entsprechende Aethylverbindung nicht durch die Beseitigung des ganzen Sauerstoffgehaltes aus dem borsauren Aethyl, sondern wirklich durch Substitution von 3 At. Aethyl an die Stelle von 3 At. Sauerstoff in der Borsäure gebildet wird, während das Bormethyl in ähnlicher Weise durch die Substitution von Methyl an die Stelle von Sauerstoff entsteht — eine Art von Substitution, welche ganz in Einklang steht mit der Bildungsweise zahlreicher Glieder aus der Familie der metallhaltigen organischen Verbindungen.

Das Bormethyl existirt bei gewöhnlichen Temperaturen als ein farbloses und durchsichtiges Gas von eigenthümlichem und unerträglich scharfem Geruch, welches die Schleimhaut angreift und heftig zu Thränen reizt. Sein specifisches Gewicht ist 1,93137. Es behält den gasförmigen Zustand auch noch bei — 16° C., aber bei 10° C. wird es unter dem Druck von 3 Atmosphären zu einer farblosen durchsichtigen leichtbeweglichen Flüssigkeit verdichtet. Es ist nur sehr wenig löslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol und in Aether. In Berührung mit atmosphärischer Luft entzündet es sich freiwillig, und verbrennt es mit einer glänzend grünen Flamme, welche stark rufst wenn ihr Volum ein beträcht-

liches ist. Tritt das Gas durch eine Röhre von $^1/_{10}$ Zoll Durchmesser an die Luft, so bildet sich überraschend viel Rauch; 2 oder 3 Cubikzoll Gas, in dieser Weise verbraucht, füllen die Luft eines grofsen Zimmers mit grofsen kometenartig aussehenden Flocken von kohliger Materie. Diese sonderbare Erscheinung beruht wahrscheinlich, theilweise wenigstens, auf der Bildung eines oberflächlichen Ueberzugs von Borsäure, welcher die Kohletheilchen einhüllt und ihre Verbrennung verhindert. Wird das Bormethylgas rasch mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas gemischt, so explodirt es mit grofser Heftigkeit. — In Berührung mit atmosphärischer Luft zeigen das Bormethylgas und der Boräthyldampf zwei verschiedene Arten freiwilliger Verbrennung. Treten diese Körper sehr langsam aus einer Glasröhre in die Luft, so brennen sie mit einer leckenden blauen Flamme, welche im Tageslicht nicht sichtbar ist und deren Temperatur eine so niedrige ist, dafs man den Finger während einiger Zeit ohne grofse Unbequemlichkeit hineinhalten kann; hierbei tritt nur eine theilweise Oxydation ein, und der eigenthümlich scharfe Geruch des Boräthyls und Bormethyls kommt den hierbei sich bildenden Producten zu. Treten andererseits diese Körper mit gröfserer Schnelligkeit an die Luft, so wird die leckende blaue und fast kalte Flamme zu der oben erwähnten grünen heifsen. Ich habe die Spectra der zwei verschieden gefärbten Flammen derselben Verbindung nicht untersucht, aber sie werden ohne Zweifel sehr verschieden aussehen und so ein neues Beispiel für die Abhängigkeit der Spectra der Körper von der Temperatur abgeben, eine Erscheinung, auf welche ich namentlich in Beziehung auf das Lithium neuerdings die Aufmerksamkeit gelenkt habe *).

---

*) Philosophical Magazine for 1861.

Stickoxyd und Jod wirken auf das Bormethyl nicht ein. Eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali wirkt auf es kaum ein, aber bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erfolgt sofort Reduction der Chromsäure. Läfst man Bormethylgas in Blasen durch Wasser zu Chlorgas treten, so verbrennt jede Blase explosionsartig mit einer glänzenden Lichterscheinung und unter Ausscheidung von Kohlenstoff. Das Bormethyl hat keine Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf es nicht ein; mit Jodwasserstoffsäuregas gemischt verändert es sich nicht. Hingegen wird es leicht durch die Lösungen der fixen Alkalien und von Ammoniak absorbirt. Wird eine Mischung von Bormethylgas mit dem halben Volum desselben an Sumpfgas durch eine nur $^1/_2$ Zoll tiefe concentrirte Ammoniaklösung in sehr raschem Strome geleitet, so entgeht auch nicht eine Spur Bormethyl der Absorption.

Verbindung des Bormethyls mit Ammoniak, $NH_3+B(C_2H_3)_3$. — Wenn trockenes Ammoniakgas mit einem gleichen Volum trockenen Bormethylgases gemischt wird, so verschwinden beide Gase augenblicklich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und unter Bildung einer weifsen flüchtigen krystallinischen Verbindung. Letztere entsteht auch bei dem Einleiten von Bormethylgas in Ammoniakflüssigkeit; die hierbei sich bildende aufschwimmende Schichte erstarrt im leeren Raume über Schwefelsäure bald. Ein Theil der in der letzteren Art erhaltenen Verbindung wurde durch Lösen in Aether und nachherige Krystallisation gereinigt, und ergab dann bei der Analyse die folgenden Zahlen :

I. 0,2652 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4862 CO_2 und 0,401 HO.

II. 0,2809 Grm. gaben 0,5105 CO_2 und 0,4217 HO.

III. 0,2124 Grm. gaben, mittelst verdünnter Salzsäure in einem Strom von Kohlensäuregas zersetzt, eine Lösung von Chlor-

ammonium, welche, in gewöhnlicher Weise behandelt, 0,6450 Grm. Ammoniumplatinchlorid ergab.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel : $NH_3 + B(C_2H_3)_3$, wie aus der folgenden Vergleichung der nach ihr sich berechnenden und der gefundenen Zahlen ersichtlich ist :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
C_6	36,0	49,39	49,99	49,56	—	49,77
H_{12}	12,0	16,46	16,80	16,68	—	16,74
N	14,0	19,20	—	—	19,07	19,07
B	10,9	14,95	—	—	—	14,42
	72,9	100,00				100,00.

Dafs der Kohlenstoff- und in Etwas auch der Wasserstoffgehalt zu grofs gefunden wurde, beruht ohne Zweifel darauf, dafs die Krystalle noch etwas Aether zurückhielten, da dieselben bei ihrer grofsen Flüchtigkeit nicht lange über Schwefelsäure gelassen werden konnten; die für die Analyse II. angewendete Substanz hatte indessen viel länger über Schwefelsäure gestanden, als die für die Analyse I. angewendete.

Die Verbindung von Ammoniak mit Bormethyl scheidet sich aus ihrer Lösung in Aether in prächtigen baumartig verwachsenen Krystallen ab, welche der Luft ausgesetzt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, rasch verflüchtigen. Sie besitzt einen caustischen und bitteren Geschmack und einen ganz eigenthümlichen Geruch, in welchem sich der des Ammoniaks und der des Bormethyls wiedererkennen lassen. Sie schmilzt bei 56° C. und siedet bei etwa 110° C. In einem Strome von atmosphärischer Luft, oder besser von Kohlensäuregas, sublimirt sie bei sehr mäfsigem Erwärmen, und sie verdichtet sich dann zu prächtigen baumartig verwachsenen Krystallen. Bestimmungen des specifischen Gewichtes des Dampfes für drei verschiedene Temperaturen ergaben folgende Resultate :

Gewicht der angewendeten Substanz 0,0580 Grm.

	I.	II.	III.
Beobachtetes Dampfvolum . . .	57,9	58,6	59,9 CC.
Temperatur des Oelbades . . .	119,0	130,0	139,0° C.
Differenz der Quecksilberstände innerhalb und aufserhalb der Mefsröhre	99,9	93,1	88,5 MM.
Barometerstand		751,8 MM.	
Höhe der erkalteten Oelsäure		307 MM.	

Es berechnet sich nach diesen Daten das specifische Gewicht des Dampfes

aus	I.	II.	III.
zu	1,251	1,258	1,250.

Hiernach besteht der Dampf dieser Verbindung aus gleichen Volumen Bormethylgas und Ammoniakgas, welche ohne Condensation mit einander vereinigt sind :

1 Vol. Bormethylgas . .	1,93137
1 Vol. Ammoniakgas . .	0,5873
	2,51867

$$\frac{2,51867}{2} = 1,25933.$$

Die Formel der Verbindung von Ammoniak mit Bormethyl entspräche somit einer Condensation auf 4 Volume *) —, einer Condensation, welche gewöhnlich als eine abnorme betrachtet und die, wo sie vorkommt, im Allgemeinen durch die Annahme einer Zersetzung im Moment der Dampfbildung erklärt wird. Die Entscheidung, ob das Molecul der genannten Verbindung bei dem Uebergang derselben in den Dampfzustand eine Spaltung erleidet, wäre gerade in Beziehung auf die s. g. abnormen Dampfcondensationen von Interesse, aber ich mufs bedauern, dafs es mir nicht möglich war, irgend etwas Entscheidendes bezüglich jener Frage geben zu können. Die Schwierigkeit, welche überwunden werden müfste, ist die, ein Reagens zu finden, welches die fragliche

*) H_2O_2 = 2 Vol.

Verbindung bei höherer Temperatur nicht zersetzt und welche doch das Ammoniak aus einem Gemische dieses Gases mit Bormethylgas bei einer den Siedepunkt jener Verbindung übersteigenden Temperatur absorbirt. Chlorcalcium zersetzt die in Rede stehende Verbindung nicht, aber obgleich es bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak rasch absorbirt, läſst es dasselbe doch bei 110° C. entweichen. Chlorzink zersetzt die Verbindung von Ammoniak mit Bormethyl schon unterhalb der Verflüchtigungstemperatur derselben. Dasselbe findet statt für alle starke Säuren, welche somit auch nicht angewendet werden können, während wasserfreie Borsäure Ammoniak auch bei gewöhnlichen Temperaturen nicht absorbirt. Die Substanz, welche für die auszuführende Reaction noch am Besten geeignet schien, war wasserfreies, frisch geschmolzenes Kupferchlorid. Dieses Salz zersetzt die Verbindung von Ammoniak mit Bormethyl nicht unterhalb dem Siedepunkt derselben, während es leicht Ammoniak absorbirt und es noch bei 160° C. zurückhält. — Ich will nun beschreiben, in welcher Weise ein Versuch mit dieser Substanz ausgeführt wurde und welche Resultate sich dabei ergaben. Eine gewisse Menge der Verbindung von Ammoniak mit Bormethyl wurde in eine graduirte Glasröhre gebracht, welche mit Quecksilber gefüllt und in einem gleichfalls Quecksilber enthaltenden Gefäſs umgestülpt war. Das Ganze wurde nun in ein Oelbad getaucht und erhitzt, bis die Verbindung aus Ammoniak und Bormethyl in Dampf verwandelt war, dessen Volum bei bekannter Temperatur und unter bekanntem Druck beobachtet wurde. Nachdem der Apparat wieder erkaltet war, wurde ein Stück Kupferchlorid in der Röhre aufsteigen gelassen, und der Apparat wiederum erwärmt. Die Borverbindung kam bald ins Schmelzen und umhüllte das Stück Kupferchlorid; als die Temperatur den Siedepunkt der Borverbindung erreichte, kochte die letztere langsam von dem

Kupferchlorid ab, und der Dampf erfüllte nun denselben Raum, wie vorher, ehe das Kupferchlorid in die Röhre gebracht worden war. Das Quecksilber in der Röhre hielt sich 2 bis 3 Minuten lang an derselben Stelle; dann stieg es allmälig, und die Verminderung des mit Dampf gefüllten Raumes dauerte fort, bis dieser nur noch die Hälfte des ursprünglichen betrug, wie diefs durch folgende Zahlen angegeben ist :

Corr. Volum des Dampfes vor der Behandlung mit Kupferchlorid	35,67 CC.
Corr. Volum des Dampfes nach der Behandlung mit Kupferchlorid	17,85 »

Durch die Behandlung mit Kupferchlorid wurden also 100 Vol. des Dampfes der Verbindung auf 50,04 reducirt, und der Rückstand war reines Bormethylgas. Offenbar kann diese Raumverminderung beruhen entweder auf der Zersetzung des Dampfes der Borverbindung durch Kupferchlorid bei erhöhter Temperatur, oder auf der Spaltung der Borverbindung durch Hitze zu gleichen Volumen Bormethylgas und Ammoniakgas und der Absorption des letzteren durch das Kupferchlorid. Leider ist das Resultat des Versuches nicht hinlänglich entscheidend für die Annahme der einen oder der anderen dieser beiden Möglichkeiten, wenn auch die Bildung des Dampfes, und dafs er einige Minuten lang in Berührung mit dem Kupferchlorid existirte, eher zu Gunsten der ersten als der zweiten Möglichkeit zu sprechen scheint, sofern diefs zeigt, dafs der Dampf der Verbindung von Ammoniak mit Bormethyl aus gleichen Volumen Ammoniak- und Bormethylgas besteht, die ohne Condensation vereinigt sind, welches Resultat mit der ziemlich allgemein beobachteten Regel in Einklang steht, dafs, wenn sich zwei Gase oder Dämpfe nach gleichen Volumen verbinden, das Volum der entstehenden gasförmigen Verbindung gleich ist der Summe der Volume der gasförmigen Bestandtheile.

Die Verbindung von Ammoniak mit Bormethyl absorbirt

bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine wahrnehmbare Menge Sauerstoff, selbst bei tagelanger Berührung mit diesem Gas; aber sie entzündet sich unterhalb 100° C., wenn in Berührung mit der Luft erhitzt. Auch ihr Dampf ist sehr entzündlich; so treten, wenn die Borverbindung unter den Recipienten einer Luftpumpe gestellt und die Luft ausgepumpt wird, oft Explosionen in dem Gemische von Luft und Dampf in den Cylindern der Luftpumpe ein, in Folge der Temperaturerhöhung nach dem Niederdrücken der Kolben, wenn die Luftverdünnung weit vorgeschritten ist.

Bormethylgas wird auch durch Anilin mit grofser Begierde absorbirt. Säuren entwickeln aus dieser Verbindung das Gas wieder unverändert.

Phosphorwasserstoff PH_3 übt auf Bormethyl keine Einwirkung aus. Ein Gemische gleicher Volume der beiden Gase entzündet sich von selbst und brennt mit einer gelblichweifsen Flamme, in welcher die für die Verbrennung des Bormethyls characteristische grüne Färbung nicht mehr wahrnehmbar ist.

Verbindungen des Bormethyls mit Kali, Natron, Kalk und Baryt. — Wässeriges Aetzkali absorbirt Bormethylgas mit grofser Begierde. Die gesättigte Lösung trocknet im leeren Raum über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse ein, welche kaum Spuren von Krystallisation erkennen läfst. Dieselbe Verbindung läfst sich noch passender in der Art darstellen, dafs man die Verbindung von Bormethyl mit Ammoniak mittelst alkoholischer Kalilösung zersetzt, wobei Sorge dafür zu tragen ist, dafs man die erstere Verbindung im Ueberschusse anwendet; läfst man im leeren Raum über Schwefelsäure verdunsten, so verflüchtigt sich der Ueberschufs der Ammoniakverbindung und wird durch die Schwefelsäure unter Freiwerden des Bormethyls zersetzt, und die Kaliverbindung wird auf diese Art in einer Atmosphäre von

Bormethylgas zur Trockne gebracht. Doch erhielt ich selbst auf diese Art die Kaliverbindung nicht rein; das Präparat ergab bei der Analyse 47,93 pC. Kali und 42,86 pC. Bormethyl, welche Zahlen nur entfernt sich den von der Formel KO + $B(C_2H_3)_3$ geforderten, 45,67 pC. Kali und 54,33 pC. Bormethyl, nähern. Das Aussehen der Verbindung, selbst nach dem Erwärmen im leeren Raum, liefs auf die Anwesenheit von Wasser schliefsen, welches sich indessen bei Temperaturen, die unter der Zersetzungstemperatur der Verbindung von Kali mit Bormethyl liegen, nicht austreiben liefs.

Das Bormethyl wird auch durch wässeriges einfach-kohlensaures Kali rasch absorbirt, wobei zweifach-kohlensaures Kali und die Verbindung von Kali mit Bormethyl gebildet zu werden scheinen. — Obgleich Bormethyl und Kali sich mit bemerkenswerther Begierde vereinigen, werden sie doch durch Säuren äufserst leicht wieder von einander getrennt, und selbst Kohlensäure kann bei Anwesenheit von Wasser diese Zersetzung bewirken; läfst man eine wässerige Lösung der Verbindung von Kali mit Bormethyl zu Kohlensäuregas, welches über Quecksilber abgesperrt ist, aufsteigen, so wird das Kohlensäuregas bald durch reines Bormethylgas ersetzt.

Die Verbindungen des Bormethyls mit Natron, mit Kalk und mit Baryt sind ähnliche Körper; sie entstehen bei der Absorption des Bormethylgases durch die Lösungen von ätzendem Natron, Kalk oder Baryt; sie sind alle leichtlöslich in Wasser und reagiren alkalisch.

Das Bormethyl hat in seinen Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden fast ganz seine mächtige Affinität zum Sauerstoff verloren; doch zeigt sich, wenn diese Verbindungen mit einer bekannten Menge Sauerstoffgas über Quecksilber zusammengebracht werden, nach einigen Tagen das Volum des Gases bemerklich vermindert.

Bei der grofsen Schwierigkeit, um nicht zu sagen Ge-

fahr, welche mit der allmäligen Oxydation gröfserer Mengen eines selbstentzündlichen gasförmigen Körpers verbunden ist, konnte ich die Oxydationsproducte des Bormethyls nicht in der Art verfolgen, wie ich diefs für das Boräthyl gethan hatte. Bei allmäligem Zutritt von Sauerstoffgas scheint indessen das Bormethyl sich in ähnlicher Weise wie das Boräthyl zu verhalten, und die so entstehenden Producte sind vermuthlich homolog mit den im Vorhergehenden beschriebenen, als *Diethylate of boric dioxyethide* und *Dihydrate of boric dioxyethide* benannten Verbindungen.

Schliefslich kann es kaum bezweifelt werden, dafs die Behandlung des borsauren Aethyls mit den Zinkverbindungen der anderen Alkoholradicale Homologe zu den im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen ergeben würde. Es mag auch bemerkt werden, dafs die Existenz solcher Körper, wie der als *boric dioxyethide* bezeichneten Verbindung, worin ein Drittel des Sauerstoffs des Borsäureanhydrids durch Aethyl ersetzt ist, die Voraussetzung einer vermeintlichen Analogie zwischen Kohlensäure und Borsäure gänzlich beseitigt, während zugleich ein Beweis dafür gegeben ist, dafs die Zusammensetzung der Borsäure durch die Formel BO_3 oder ein Multiplum dieser Formel ausgedrückt ist.

Ueber mehrsäuerige Verbindungen der anorganischen Chemie;

von *Hugo Schiff.*

Betrachten wir die Salze als sog. Säurehydrat, worin der basische Wasserstoff durch sein Aequivalent an Metall vertreten ist, so ist diefs der Ausdruck einer Thatsache, welche wir aus der Vergleichung der Formeln der Säurehydrate mit

den normalen (neutralen) Salzen der Säure abstrahiren, einer Thatsache, welche wir aber noch auf andere Weise ausdrücken können, je nachdem wir die Säuren nach irgend einer beliebigen theoretischen Anschauung formuliren. Suchen wir den als thatsächlich erkannten Satz in der Formulirung consequent durchzuführen, so erlangen wir einen bedeutenden Vortheil, nämlich denjenigen : dafs wir die Formeln aller Salze einer Säure auf ein einheitliches Maafs zurückführen können. Namentlich Laurent und Gerhardt haben sich bemüht, eine derartige Formulirung der Salze consequent zu verfolgen, und zur Erreichung dieses Zweckes waren sie gezwungen, in vielen Fällen Bruchtheile oder Multipla von Metalläquivalenten als chemisch gleichwerthig mit ganzen Aequivalenten anderer Metalle in die Formeln einzuführen. Es ist sehr viel für und wider diese Methode der Formulirung gesagt und geschrieben worden, und in letzter Instanz wurde dieselbe als Ausdruck einer Thatsache von vielen Chemikern angenommen. Indem Gerhardt eine solche Aenderung der Berzelius'schen Formeln vorschlug, hat er nicht „ein anderes Metall" — wohl aber eine andere Function desselben Metalls — in den betreffenden Verbindungen angenommen, noch weniger hat er mit dieser Annahme „die Heiligthümer der Wissenschaft" (Kolbe) angetastet; er hat einfach die Formel auf *ein* Aequivalent Säure im Salze oder Sauerstoff im Oxyde reducirt, das Mengenverhältnifs der Bestandtheile blieb dasselbe wie in den früheren Formeln, aber die Weise, wie dieses Verhältnifs ausgedrückt wird, läfst die Uebersichtlichkeit, Gleichförmigkeit und Einfachheit der Formeln, sowie der die Umsetzungen andeutenden Gleichungen bedeutend gewinnen.

Zu einem erheblichen Einwand gegen die von Gerhardt gebrauchten Formeln geben indessen einige in den letzten Jahren von Deville und Troost (diese Ann. CV, 213 und

CXIII, 42) ausgeführte Dampfdichtebestimmungen Veranlassung. Setzen wir Fe = 28 und fe = ²/₃ Fe = 18,7, so würde :

	Eisenoxydulsulfat	Eisenoxydsulfat	Eisenchlorür	u.	Eisenchlorid
durch :	$SFe_2\Theta_4$	$Sfe_2\Theta_4$	FeCl	u.	feCl

und entsprechend :

	Aluminiumsulfat	u.	Chloraluminium
durch :	$Sal_2\Theta_4$	u.	alCl

bezeichnet werden. Man glaubte, dafs ebenso wie HCl, so auch in Dampfform FeCl, feCl und alCl einer Condensation der Bestandtheile auf 4 Volume entsprächen. Nun ergiebt sich aber aus den Bestimmungen der Dampfdichte — 9,34 bei 440⁰ für Chloraluminium und 11,39 bei 440⁰ für Eisenchlorid, dafs die Moleculargewichte von :

	Eisenchlorür	Eisenchlorid	u.	Chloraluminium
durch :	Fe_4Cl_4	Fe_4Cl_6		Al_4Cl_6

und also dasjenige der entsprechenden Sulfate

durch :	$S_2Fe_4\Theta_8$	$S_3Fe_4\Theta_{12}$	u.	$S_3Al_4\Theta_{12}$

auszudrücken ist, bei welchen Formeln aber eine Zurückführung sämmtlicher Salze einer Säure auf dasselbe Säuremolecul aufgegeben werden mufs. Es zeigt sich, dafs der Satz : die Salze derselben Säure seien Säurehydrat, worin der Wasserstoff durch äquivalente Metallmengen ersetzt sei, nicht in aller Strenge durchführbar ist, sobald man denselben auf die Molecularformeln überzutragen gedenkt.

In vielen Fällen möchte es daher von Vortheil sein, bei der Formulirung der Salze von den Oxydhydraten auszugehen und die Salze durch Ersetzung der aciden Wasserstoffäquivalente durch Säureradicale entstehen zu lassen. Die Vortheile einer solchen Betrachtungsweise wurden auch von Gerhardt selbst nicht übersehen (Traité IV, p. 616), und vor wenigen Jahren hat Engelhardt (Bulletin de St. Pétersb. XVI, p. 104) die Aufmerksamkeit der Chemiker von Neuem auf diesen Punkt gelenkt.

Die ganz allgemein gestellte Frage, ob wir die Salze als Säurehydrat zu betrachten haben, worin Wasserstoff durch Metall, oder als Oxydhydrat, worin Wasserstoff durch Säureradical ersetzt ist, ist in dieser Form gegenwärtig einer bestimmten Beantwortung nicht fähig. Fragen wir aber, ob mehr die Säure oder mehr die Basis das Bestimmende im Salze ausmache, eine Frage, welche sich ihrer Natur nach hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften der Salze bezieht, so scheint es allerdings, dafs die Salze in häufigen Fällen mehr den Character der Basis als denjenigen der Säure zeigen. — Die Färbung ist sehr häufig auf Rechnung der Base zu setzen, während häufig schwach gefärbte Säuren (aber auch Brom und Jod) bei Verbindung mit farblosen Basen ihre Färbung zu Gunsten der letzteren aufgeben.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind constanter bei den Salzen derselben Base oder derselben Gruppe von Basen als bei den verschiedenen Salzen derselben Säure (siehe Anhang). Unlösliche Basen geben mit löslichen Säuren häufig unlösliche Verbindungen, während der umgekehrte Fall, dafs unlösliche Säuren mit löslichen Basen unlösliche Verbindungen gäben, nur wenig vorkommt. — Der Geschmack ist mehr von der Base abhängig. Dieselbe Säure giebt je nach der Base salzig, styptisch oder metallisch schmeckende Salze. Die Salze einiger Metalle lassen sich sogar an ihrem Geschmack erkennen (Magnesium, Eisen, Blei), während diefs bei einzelnen Säuren nicht der Fall ist. — Hier ist auch noch die mehr oder minder alkalische Reaction einer Anzahl von Alkalisalzen anzuführen, welche selbst weniger Basis enthalten, als zur Bildung eines normalen Salzes erforderlich ist (Borax, Natriumphosphat, Bicarbonate u. s. w.). Andererseits darf nicht unerwähnt bleiben, dafs auch bei neutralen Metallsalzen saure Reaction vorkommt (Eisenchlorid, Kupfervitriol u. a.).

Bezüglich der Consistenz sind wir im Stande, Verbindungen von verschiedenen sehr flüchtigen Substanzen mit Metallen zu vergleichen, und wir finden, dafs in den *salzartigen* Verbindungen der Character der Basis vorherrscht. Das Aethyl bedarf bei + 3° zur Condensation eines Druckes von $2^1/_2$ Atmosphären oder einer Temperaturerniedrigung von etwa 23°; das Cyan eines Druckes von über 3 Atmosphären oder einer Temperatur von etwa — 30°. Beide bilden Verbindungen mit Zink C_2H_5Zn und $CNZn$, welche wegen des nahezu gleichen Aequivalentgewichts von C_2H_5 und CN auch nahezu gleiche Procentmengen dieser Stoffe enthalten. Das Cyanzink, die flüchtigere Substanz enthaltend, ist als salzartige Verbindung bei mittlerer Temperatur starr, das Zinkäthyl hingegen flüssig, und es sind in letzterer Substanz die Eigenschaften des Aethyls vorherrschend. Ja sogar das Zinkmethyl, welches relativ weit mehr Zink enthält, ist flüssig und flüchtig; es liefse sich bezüglich der Quantitätsverhältnisse dem Fluorzink an die Seite stellen. Das ebenso wie das Zinkäthyl flüchtige Chlorzink enthält einen ebenfalls erst bei hohem Druck oder starker Temperaturerniedrigung verdichtbaren Bestandtheil, und zwar in relativ gröfserer Procentmenge; dennoch ist das Salz bei mittlerer Temperatur starr. — Endlich ist noch zu beachten, dafs schon der gewöhnliche Sprachgebrauch die Salze mehr nach den Basen als nach den Säuren anordnet; man spricht häufiger von Kali-, Natron-, Kupfer-Salzen, als von Sulfaten, Chromaten, Carbonaten u. s. w.

Nach dem Angeführten scheint also mindestens die Berechtigung dafür vorzuliegen, sich je nach Bedürfnifs und Zweckmäfsigkeit bald der einen, bald der anderen Ableitungsweise zu bedienen, und so werden wir die oben erwähnten Aluminiumsalze zweckmäfsig von dem Oxydhydrate ableiten :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al_2}\\ H_6\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al_2}\\ 3\,SO_2\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al_2}\\ Cl_6\end{matrix}\right\}$$

und ebenso beim Eisen. Man vergleiche noch : Tschermak, über einige Sätze der theoret. Chemie, im XLI. Bande der Wiener acad. Sitzungsberichte.

Eine derartige Ableitung schliefst zugleich noch eine gröfsere Reihe neuer Fälle ein, für welche sich einzelne Beispiele in den basischen Salzen der Mineralchemie vorfinden und andere Prototype aus den Forschungen über die Verbindungen des Glycols und Glycerins hervorgehen. Die basischen und überbasischen Salze lassen sich nicht in die normalen Salzreihen einordnen, wenn wir bei der Formulirung der Salze von der Formel des Säurehydrats ausgehen, aber Engelhardt hat in einer Abhandlung bereits darauf aufmerksam gemacht, dafs die obige Formulirung der Salze der sog. Sesquioxyde noch eine Reihe basischer Zwischenglieder umfafst, welche z. B. für die Chlorverbindung nach der heute üblichen Schreibweise durch die folgenden Formeln veranschaulicht werden :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}_2\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6 \quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}_2\\H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta_5 \quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}_2\\H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 \quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}_2\\H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}_2\\H_2\\Cl_4\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}_2\\H\\Cl_5\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}_2\\Cl_6\end{matrix}\right\}.$$

Es geben uns diese Formeln Aufschlufs darüber, dafs man in den neutralen Sesquioxydsalzen noch gröfsere Mengen von Oxydhydrat auflösen kann, dafs insbesondere verschiedene Oxyde $R_2\Theta$ sich so lange in Eisenchloridlösung als Chlorid auflösen, bis die Lösung auf $FeCl_3$ noch fünf Aeq. Eisenoxydhydrat enthält, bis also die letzte Verbindungsstufe $\left.\begin{matrix}Fe_2\\H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta_5$ erreicht ist. Man hat in neuerer Zeit vorgeschlagen, die Metalle der Oxyde $R_2\Theta$ sämmtlich als zweisäuerige Radicale in die Formeln einzuführen; wir würden in diesem Falle die theils natürlich vorkommenden, theils künstlich darstellbaren Verbindungen von einem Aeq. Neutralsalz mit einem Aeq. Oxydhydrat auf den obigen analoge Formeln zurückführen können.

Doppelsalze, welche mit derselben Basis verschiedene Säuren verbunden enthalten, sind im Ganzen nur sehr wenige bekannt; obige Formeln, sowie auch die allgemeine $\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ der Oxydhydrate der als zweiatomig angenommenen Metalle deuten uns an, wie wir durch theilweise Sättigung der basischen Salze eine ganze Reihe mehrsäueriger Verbindungen darzustellen im Stande sind, wie wir Verbindungen analog denjenigen des Glycols und Glycerins auch in der anorganischen Chemie erzeugen können.

Was zuvörderst die Verbindungen betrifft, die auf die Formel $\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ zurückführbar wären, so haben wir eine kleinere Anzahl von Beispielen mit zwei Säureradicalen. So wäre die Verbindung von Baryumnitrat mit Acetat als $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Sr}\\N\Theta_2\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2$ zu betrachten. Die Formeln $\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\C_3H_5\Theta\\C_3H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und $\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\C_2H_3\Theta\\C_4H_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2$ würden die Differenz der propionsauren und butteressigsauren Salze zur Anschauung bringen. Letzteren analog haben wir auch ein essigpropionsaures Silber $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Ag}\\C_2H_3\Theta\\C_3H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2$ u.s.w. Hieran schliefsen sich die Verbindungen verschiedener Chloride, Bromide und Jodide mit namentlich den Oxydhydraten, den Nitraten und Acetaten desselben Metalls, z. B.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Ag}\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta \atop Br \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{Pb}\\H\end{matrix}\right\}\Theta \atop J \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{Ca}\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \atop Cl \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{Mg}\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta \atop Cl$$ *).

*) Eine Verbindung $NMg\Theta_3 + MgCl + 5H_2\Theta$ krystallisirt aus den gemischten Lösungen beim Eindunsten über Schwefelsäure. — Baryumacetat und Chlorid gaben mir keine Verbindung; auch gab Essigsäure über Chlorbaryum destillirt kein chlorhaltiges Destillat.

Nach dieser Betrachtungsweise bietet indessen die Formulirung der sauren Salze eine Schwierigkeit, welche wir nicht unbeachtet lassen dürfen; für diese müfsten wir nämlich eine allgemeine Formel $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{R}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_8$ annehmen, eine Complication, welche nach der anderen von dem Säurehydrat ausgehenden Betrachtungsweise als überflüssig erscheint. Eine solche Auffassung ist aber auch schon darum unzulässig, weil saure Salze eigentlich nur von zweibasischen Säuren gebildet werden; es würde dann, je nachdem eine einbasische oder zweibasische Säure oder ein neutrales oder saures Salz vorläge, eine andere Grundform erfordert, mit anderen Worten, es würde jedes Einheitsprincip vollkommen aus der Formulirung verschwinden.

Wenn sich nun auch für diese Fälle eine Derivation vom Oxydhydrat vorerst aus den angegebenen Gründen nicht als zweckmäfsig erweist, so ist diefs doch ein anderes bei den dreiatomigen Metallen, von welchen saure Salze nicht vorliegen, hingegen basische Verbindungen in gröfster Mannigfaltigkeit vorhanden sind. Mehrsäuerige Salze sind von triatomen Metallen nur beim Eisen bekannt. Es war Scheurer-Kestner in Thann, welcher gelegentlich einer Untersuchung über die Nitrate des Eisens zwei Doppelsalze von Eisennitrat mit Acetat erhielt. Scheurer verkannte die Tragweite dieser Resultate nicht und er hat uns in neuerer Zeit (Ann. chim. phys. [3] LXIII, S. 422) mit einer ganzen Reihe von Acetonitraten des Eisens bekannt gemacht, welche er sämmtlich auf die Formel $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$ des Eisenoxydhydrats bezieht. Auch ein Acetochlorid wurde von Scheurer dargestellt, welchem er, auf obige Formel des Oxydhydrats bezogen, die Formel $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2}\\3\,\Theta_2H_3\Theta\\H_8\end{matrix}\right\}\Theta_5Cl_2 + 2\,H_2\Theta$ (Dichlorüre de triacetate ferrique)

beilegt und damit andeutet, dafs extraradicaler Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlors vertreten sei. Die Rolle des Chlors scheint uns aber hier nicht gehörig gewürdigt zu sein. Bildungsweise und andere Analogien lassen schliefsen, dafs dem Chlor hier als Säureradical dieselbe Rolle wie der Essigsäure zukomme, dafs es nicht Θ, sondern HΘ vertrete. Die mit den früher erörterten Ansichten übereinstimmende Formel $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{Fe_2} \\ 3\,C_2H_3\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\underset{Cl_2}{\Theta_4} + 3\,H_2\Theta$ scheint uns der Function des Chlors mehr Rechnung zu tragen.

Untersuchungen über die ammoniakalischen Verbindungen des Chroms, welche ich im Anschlusse an die entsprechenden Untersuchungen über die Kobalt- und Kupferbasen anstellte, führten mich mehrmals auf basische Chromoxydsalze, und es veranlafsten mich dieselben zu einer Zeit, als die Scheurer'sche Abhandlung noch nicht erschienen war, die Darstellung mehrsäueriger Chromsalze zu versuchen; es sollte damit die polyatome Rolle, welche das Metall in den Polyaminen einnimmt, auch in den Salzen dargethan werden. Im Folgenden finden sich diejenigen Versuche zusammengestellt, welche ein durch einfache Aequivalentverhältnisse ausdrückbares Resultat geliefert haben. Wir wenden uns zunächst zu den basischen Salzen und gehen erst dann zu den Doppelsalzen über.

Erwärmt man concentrirte Schwefelsäure mit Chromoxydhydrat, so erhält man bekanntlich das neutrale Salz $\left.\begin{matrix} Cr_2 \\ 3\,S\Theta^2 \end{matrix}\right\}\Theta_6$, während bei längerer Einwirkung von warmer verdünnter Säure sich nach Schrötter ein Salz $Cr_2\Theta_3$, $2\,S\Theta_3$ bildet. Ein Salz von dieser Zusammensetzung erhält man in der That entweder wenn man die Bestandtheile im gegebenen Aequivalentverhältnifs anwendet, oder im anderen Falle die Einwirkung nur bis fast zum Verschwinden der sauren

Reaction statthaben läfst. Wenn man aber nach Schrötter's Angabe mit Oxydhydrat *sättigt*, so erhält man noch basischere Salze. — Die bei 50 bis 60° abgedunstete dunkelgrüne Lösung hinterläfst eine ebenso gefärbte, in regelmäfsige Stücke zerspringende, aber nicht krystallinische Salzmasse, welche sich leicht in Wasser auflöst. Läfst man das Trocknen längere Zeit andauern, so geht bei dieser Temperatur kein Wasser weg, aber das Salz löst sich dann nur schwierig in Wasser und in Säuren, und zwar leichter in verdünnteren, als in concentrirten.

1,903 Grm. verloren bei 100°	0,340	Grm.	Wasser
bei höherer Temperatur im Ganzen	0,429	„	„
beim Glühen	0,750	„	Schwefelsäure
und hinterliefsen	0,724	„	Chromoxyd.

Es ist hiernach 1/5 des Wassergehalts inniger gebunden, als der Rest; wir betrachten dieses als zur Constitution des Salzes gehörig und ertheilen der Verbindung die Formel $\left.\begin{matrix}Cr_2\\ 2\,SO_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_8 + 4\,H_2O$ wonach sich folgende Berechnung ergiebt :

		berechnet	gefunden
Cr_2O_3	156	38,4	38,1
$2\,SO_3$	160	39,4	39,4
H_2O	18	4,5	4,7
$4\,H_2O$	72	17,7	17,8
	406	100,0	100,0.

Das wasserfreie Salz ist hellgrün, bei höherer Temperatur gelblichgrün, wird selbst durch kochende concentrirte Säuren nur sehr schwierig angegriffen, noch am leichtesten durch schmelzendes Kali. Wenn ich nicht irre, so hat diese Verbindung als grüne Farbe technische Verwendung gefunden, wozu sie sich ihrer Unveränderlichkeit halber in der That vortrefflich eignet. Ein unter den Präparaten des academischen Laboratoriums vorhandenes Chromgrün gab 51,2 pC. Chromoxyd und 48,8 pC. Schwefelsäure. Es war diefs also die

obige wasserfreie Verbindung, welche aber durch scharfes Trocknen einen Theil der Säure verloren hatte. Die unveränderte Verbindung verlangt 49,4 pC. Oxyd.

Die Lösung des gewässerten Salzes in wenig Wasser reagirt neutral und kann ohne Zersetzung gekocht werden; bei längerem Erwärmen mit Chromoxydhydrat nimmt sie noch ziemliche Mengen desselben auf und färbt sich dabei schwarzgrün. Hierbei entsteht wohl zuletzt eine lösliche Verbindung $\left.\begin{matrix}Cr_2\\SO_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_6$, aber zu diesem Behufe mufs die Digestion jedenfalls längere Zeit fortgesetzt werden. Nach sechstägiger Digestion unterhalb des Kochpunkts bekam ich eine Verbindung, welche dem Aequivalentverhältnifs $3\,Cr_2O_3,\ 4\,SO_3 + 12\,H_2O$ entsprach. Ich halte dieses Salz nur für ein Uebergangsproduct; die dunkelgrüne unkrystallinische Masse löste sich übrigens wieder vollständig in Wasser auf.

Die Lösung des basischen Sulfats erleidet nach Schrötter durch weiteren Wasserzusatz Zersetzung; es scheidet sich ein hellgrünes gewässertes Salz ab, für welches Schrötter die Zusammensetzung $3\,Cr_2O_3,\ 2\,SO_3 + 14\,H_2O$ fand. Nach meinen Resultaten wird bei dieser Zersetzung durch Wasser keine Verbindung von constanter Formel erhalten; je nach der Wassermenge wird mehr oder weniger Schwefelsäure entzogen und durch längeres Auswaschen mit grofsen Wassermengen gelang es mir, die Säure bis auf Spuren zu entfernen; es blieb blaugrünes Oxydhydrat zurück. — Wird aber das durch mäfsigen Wasserzusatz gefällte basische Salz in sehr wenig Salzsäure gelöst, die Lösung stark verdünnt, einige Stunden gekocht, nach dem Erkalten von etwa gefällten Flocken abgegossen und unvollständig durch Ammoniak gefällt, so erhält man hellblaue Flocken einer Verbindung, welche chlorfrei ist und nur halb so viel Schwefelsäure ent-

hält, als das ursprünglich angewandte Salz. Von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben :

0,592 Grm. bei 100°	0,124 Grm. und bei höherer Temperatur
im Ganzen	0,183 Grm. Wasser,
beim Glühen	0,140 Grm. Schwefelsäure
und hinterliefsen	0,269 Grm. Chromoxyd.

Berechnung nach der Formel : $\left.\begin{matrix}Cr_2\\SO_2H_2H_2\end{matrix}\right\}O_6 + 4H_2O$.

		berechnet	gefunden
Cr_2O_3	156	45,3	45,4
SO_3	80	23,3	23,6
$2H_2O$	36	10,5	10,0
$4H_2O$	72	20,9	20,9
	344	100,0	99,9.

Die grofsen hellblauen Flocken, welche aus verdünnten Lösungen von Chromsulfat und Chromalaun durch unzureichendes Ammoniak gefällt werden, sind wohl dasselbe Salz. — Die Lösung des basischen Sulfats nimmt beim Erwärmen Magnesia auf, aber es gelingt auf diese Weise nicht, ein basischeres Salz rein zu erhalten.

Chromacetate. Eine Lösung von Oxydhydrat in überschüssiger mäfsig concentrirter Essigsäure giebt beim Verdunsten ein grünes krystallinisches Salz, dem kleinkrystallisirten Grünspahn sehr ähnlich. Das Salz löst sich in der Kälte nicht in Weingeist, leicht in Wasser; die wässerige Lösung ist bei auffallendem Licht grün, bei durchfallendem roth; der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag löst sich im Ueberschufs leicht zu einer violettrothen Flüssigkeit. Das analysirte Salz war bei 70 bis 80° C. getrocknet; wenig über 100° macht sich Geruch nach Essigsäure bemerklich.

0,994 Grm. verloren bei 100°	0,081 Grm. Wasser und
gaben beim Glühen	0,317 Grm. Chromoxyd.

Berechnung nach der Formel : $\left.\begin{matrix}Cr_2\\6\,C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_6 + 2H_2O$.

		berechnet	gefunden
$\mathrm{Cr}_2\Theta_3$	156	31,4	31,8
$3\,\mathrm{C}_4\mathrm{H}_6\Theta_3$	306	61,3	—
$2\,\mathrm{H}_2\Theta$	36	7,3	8,1.
	498	100,0	

Beim Kochen mit viel Wasser erfolgt keine Zersetzung; auch Kalkwasser ist ohne Wirkung. — Die mehrere Tage mit Chromoxydhydrat in der Wärme digerirte Lösung war nunmehr dunkler grün gefärbt, sie hatte die saure Reaction verloren und hinterliefs ein undeutlich krystallinisches grünes Pulver, welches in Wasser wieder ohne Rückstand löslich war. Die Fällung durch Ammoniak löst sich im Ueberschufs weniger leicht als beim vorhergehenden Salz. Bei 100° getrocknet hinterliefs das Salz im Mittel 41,2 pC. Chromoxyd. Es ist hiernach $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr}_2\\ \mathrm{H}_2\,.\,4\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_6$, welche Verbindung 41,3 pC. Oxyd erfordert. — Das dreifach-basische purpurfarbene Chromacetat von Ordway (Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1858, S. 113) habe ich selbst nach zehntägiger Digestion nicht erhalten.

Chrombenzoat. — Die Angabe, dafs Chromoxydsalze mit Kaliumbenzoat keinen Niederschlag geben (Gerhardt's Lehrbuch), ist dahin zu berichtigen, dafs erst nach einiger Zeit eine sich langsam vermehrende Fällung entsteht. Gebraucht man nicht die Vorsicht, die Chromlösung so lange tropfenweise mit verdünntem Ammoniak zu versetzen, als der hierdurch entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln noch löst, so ist der Fällung freie Benzoësäure beigemengt. Der hellblaue Niederschlag entsteht sogleich in reichlicher Menge, wenn man die Lösungen bei 40 bis 50° vermischt; er ist wahrscheinlich das neutrale Salz $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr}_2\\ 6\,\mathrm{C}_7\mathrm{H}_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_6 + x\,aq.$, denn

er giebt mit Wasser oder Weingeist ausgekocht Benzoësäure ab und hinterläfst ein basisches Salz *).

0,673 Grm. verloren bei 100 bis 110° 0,058 Grm. Wasser,
beim Glühen 0,458 Grm. Benzoësäure,
und hinterliefsen 0,157 Grm. Chromoxyd.

Berechnung nach $\left.\begin{matrix} Gr_2 \\ H_2 . 4 C_7H_5O \end{matrix}\right\} O_6 + 2 H_2O$.

		berechnet	gefunden
Gr_2O_3	156	23,5	23,3
$2 C_{14}H_{10}O_3$	452	68,3	68,1
$3 H_2O$	54	8,2	8,6
	662	100,0	100,0.

Chromnitrate. — Das neutrale Salz $\left.\begin{matrix} Gr_2 \\ 6 NO_2 \end{matrix}\right\} O_6$ nimmt noch Chromoxydhydrat auf und bildet die basische Verbindung $\left.\begin{matrix} Gr_2 \\ H_2 . 4 NO_2 \end{matrix}\right\} O_6$ (Löwel); dieselbe Verbindung wurde von Ordway durch Erhitzen des neutralen Salzes im Dampfbade erhalten. Durch vorsichtigen Zusatz von Alkali konnte Ordway dem neutralen Salze $^2/_3$ der Säure entziehen, ohne dafs Fällung eintrat. In dieser Lösung haben wir die basische Verbindung $\left.\begin{matrix} Gr_2 \\ H_4 . 2 NO_2 \end{matrix}\right\} O_6$ anzunehmen. Es konnten übrigens noch stärker basische Salze erzeugt werden.

Durch längere Digestion von Chromnitrat mit überschüssigem Oxydhydrat in der Wärme konnte ich basische Salze erhalten, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen den beiden letztgenannten Salzen stehen. Der Chromoxydgehalt der entwässerten Salze liefs sich indessen keiner einfachen Formel anpassen. Es waren amorphe sehr hygroscopische Massen, welche in kleiner Menge anderen Chromsalzen zugesetzt deren Krystallisation hinderten.

*) Dieses Verhalten ist demjenigen bernsteinsaurer Salze gegen Eisenoxydsalze ähnlich. Der braunrothe Niederschlag hat auch die analoge Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} Fe_2 \\ 2 C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$.

Chromtartrat $2\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr_2}\\ \mathrm{C_4H_4\Theta_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_6$. — Gelegentlich einer Untersuchung über die Weinsäure, welche noch in diesem Jahre zur Veröffentlichung kommen soll und wovon ein Theil der Resultate bereits in den Compt. rend. mitgetheilt sind, habe ich obiges Salz dargestellt. Es wird in violetten Flocken erhalten, wenn man die violette Lösung von Chromoxydhydrat in Weinsäure mit Weingeist fällt. Bei 230° getrocknet verliert es 4 Aeq. Wasser.

Basische Chromchloride. — Für die durch Erhitzen des gewässerten Chromchlorids von Moberg dargestellten basischen Chloride

$$\mathrm{CrO_3,\ 2\,CrCl_3 + 9\,HO}\ \text{und}\ \mathrm{Cr_2O_6,\ CrCl_3 + 9\,HO}$$

hat bereits Engelhardt die Formeln : $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{HO}$ und $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4} + \mathrm{HO}$ gegeben. Wir betrachten sie analog als $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{Cl_4}\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr_2}\\ \mathrm{H_4}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}\Theta_4$. Peligot hat ein Verfahren angegeben, letztere Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, welches sich darauf gründet, dafs Barythydrat dem Chromchlorid $^2/_3$ der Säure entziehen kann, ohne dafs bleibende Trübung entsteht. Moberg konnte durch Digestion von Chromchlorid mit Oxydhydrat keine basischen Chloride erhalten; andere Resultate erhielten Peligot und Ordway. — Nach letzterem Forscher kann zu Chromchlorid allmälig Alkali gesetzt werden, bis die Lösung die Verbindung $\mathrm{CrCl_3,\ 5\,CrO_3}$ enthält; wir sprechen letztere Verbindungsstufe im gewässerten Zustande als $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cr_2}\\ \mathrm{H_5}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\Theta_5$ an.

Erhielt ich Chromchloridlösung mit überschüssigem Oxydhydrat mehrere Tage in gelinder Wärme, so traten ganz ähnliche Erscheinungen wie beim Sulfat ein. Es wurde Oxyd

aufgenommen, die Lösung färbte sich schwarzgrün, hinterliefs beim Eindampfen ein ebenso gefärbtes, stark glasglänzendes, bei 100° wasserfreies Salz, welches in spröden regelmäfsigen Stücken vom Glase abspringt und keine Krystallisation zeigt. Die bei 70 bis 80° C. abgedampfte Lösung giebt gröfsere glasige Stücke, welche starke thermische Spannungen zeigen. In einen kälteren Raum gebracht werden die Stücke alsbald lebendig, sie zerspringen mit Heftigkeit in kleinere Splitter, welche zum Theil weit weggeschleudert werden. Bei der ersten Darstellung war mir durch diesen Umstand ein grofser Theil des Präparats verloren gelangen. In Wasser gebracht zerfällt jeder Splitter sogleich zum feinsten grünen Pulver, jedes Partikelchen quillt dann auf, so dafs ein Brei entsteht, welcher aber immer dünnflüssiger wird, bis zuletzt alles Salz gelöst ist. Warmes Wasser löst gröfsere Mengen; die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte. Entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}Gr_2\\H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$ hinterliefs die wasserfreie Verbindung beim Glühen 63,2 pC. Chromoxyd. Es wird sich hiernach bei weniger Chromoxyd auch das Salz $\left.\begin{matrix}Gr_2\\H_2\\Cl_4\end{matrix}\right\}\Theta_2$ auf diesem Wege erhalten lassen.

Die röthliche aufgeblähte Masse, welche Moberg erhielt, als gewässertes Chromchlorid bei 120° getrocknet wurde, und welcher er die Zusammensetzung $GrO_3, 4GrCl_3 + 24HO$ zuspricht, ist wohl nichts anderes als die bei der Dechlorisation zuerst entstehende Verbindung $\left.\begin{matrix}Gr_2\\H\\Cl_5\end{matrix}\right\}\Theta + 4H_2\Theta$.

Wir stellen im Folgenden die nach beiden Formeln sich berechnenden Zahlen zusammen :

	Moberg's Formel	neue Formel
Chrom	28,8	28,9
Wasserstoff	2,5	2,4
Sauerstoff	23,1	21,4
Chlor	45,6	47,3.

Von den zwischen dem Oxydhydrat und dem Chromchlorid stehenden basischen Chloriden des Chroms :

$$\left.\begin{matrix}\Theta r_2\\ H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6 \quad \left.\begin{matrix}\Theta r_2\\ H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5 \quad \left.\begin{matrix}\Theta r_2\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4 \quad \left.\begin{matrix}\Theta r_2\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \quad \left.\begin{matrix}\Theta r_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\Theta r_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}\Theta r_2\\ Cl_6\end{matrix}\right\}$$
$$\qquad\qquad Cl \qquad\quad Cl_2 \qquad\quad Cl_3 \qquad\quad Cl_4 \qquad\quad Cl_5$$

fehlt also nur noch die mittlere, welche man ohne Zweifel durch Auflösen einer bestimmten Menge Chromoxydhydrats in Chromchlorid erhalten wird.

Mehrsäuerige Chromsalze. — Die im Vorhergehenden beschriebenen basischen Salze versuchte man zu mehrsäuerigen Doppelsalzen zu combiniren, wobei man die Methode befolgte, den noch vorhandenen aciden Wasserstoff durch irgend ein Säureradical zu ersetzen. Wenn es bei den gewöhnlichen Chromoxydsalzen schon sehr häufig schwer fällt, krystallisirte Verbindungen zu erhalten, so tritt diese Schwierigkeit bei den mehrsäuerigen Salzen nur noch mehr hervor. Deutlich ausgebildete Krystalle habe ich auch nicht erhalten können; beim Eindunsten kleinerer Mengen über Schwefelsäure blieben häufig krystallinische Massen zurück, welche meist sehr zerfliefslich und defshalb zur Analyse nicht geeignet waren. Die zu den Analysen verwandten Mengen habe ich mir daher durch Eindampfen bei 70 bis 80° und Trocknen bei 100° verschafft, wobei allerdings die Bestimmung des Krystallwassers verloren ging und das Salz meist als amorphe Masse zurückblieb. Die Salpetersäure enthaltenden Salze habe ich auch durch Verdunsten bei mittlerer Temperatur nicht krystallinisch erhalten können, und ich mufste mich in solchem Falle auf anderem Wege überzeugen, dafs eine chemische Verbindung und kein Gemenge vorlag. —

Sämmtliche Salze verlieren bei mehr oder minder starker Glühhitze die Säure und hinterlassen Chromoxyd; die letzten Spuren von Chlor werden hierbei am schwierigsten ausgetrieben, wohl defshalb, weil hierbei zugleich ein Austausch gegen Sauerstoff statthaben mufs.

Chromsulfotetranitrat. — Das Sulfat $\left.\begin{matrix}Cr_2\\SO_2 . H_4\end{matrix}\right\}O_6$ löst sich in Salpetersäure zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen bei 80 bis 90° und Trocknen bei 100° ein braunes Salz zurückläfst. Das Salz ist in Wasser ohne Rückstand löslich; die Lösung trübt sich beim Kochen nicht; sie ist in der Kälte gelbgrün, beim Kochpunkte grün gefärbt; sie reagirt sauer. Chlorbaryum bringt in der Kälte nur eine leichte Trübung hervor, erst beim Kochen erfolgt reichlichere Fällung.

Da eine mit Nitrat gemengte Lösung von Chromsulfat nach speciellen Versuchen sogleich durch Chlorbaryum gefällt wird, so deutet obiges Verhalten darauf hin, dafs wir hier kein Gemenge vor uns haben. Eine gekochte aber dann wieder erkaltete Lösung des Salzes wird durch Baryt sogleich gefällt; es tritt also unter diesen Umständen Zersetzung ein. Die sehr hygroscopische Verbindung wurde bis zu eben anfangender Entwickelung saurer Dämpfe erhitzt und so zur Analyse verwandt.

I. 0,827 Grm. gaben 0,433 Grm. Baryumsulfat = 0,148 Grm. SO_3.

II. 1,045 Grm. gaben 0,372 Grm. Chromoxyd und 0,673 Grm. Säureverlust beim Glühen.

Berechnung nach $\left.\begin{matrix}Cr_2\\SO_2 . 4NO_2\end{matrix}\right\}O_6$:

	berechnet		gefunden	
Cr_2O_3	156	34,5	—	35,6
SO_3	80	17,7	17,9 }	64,4
N_4O_{10}	216	47,8	— }	
	452	100,0.		

Chromsulfodinitrat. — Durch Sättigung von $\left.{}^{\quad Gr_2}_{2\,S\Theta_2 . H_2}\right\}\Theta_6$ mit Salpetersäure. — Grüne blasige hygroscopische Salzmasse. — Lösung herb schmeckend und sauer reagirend, verhält sich übrigens wie diejenige des vorhergehenden Salzes.

0,618 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,228 Grm. Chromoxyd, entsprechend 36,9 pC. — Die Formel $\left.{}^{\quad Gr_2}_{2\,S\Theta_2 . 2\,N\Theta_2}\right\}\Theta_6$ verlangt 36,8 pC.

Chromdiacetotetrachlorid. — Die Auflösung von $\left.{}^{Gr_2}_{H_2}\right\}\Theta_2$ Cl_4 in concentrirter Essigsäure erfolgt unter Erwärmung. Die beim Abdunsten der grünen Lösung bleibende Salzmasse enthält noch Wasser, welches erst über 100° unter anfangendem Verlust von Essigsäure weggeht. Die Lösung giebt mit Alkohol und Schwefelsäure sehr leicht Essigäther, aber das Chlor wird in der Kälte nur sehr allmälig durch Silber gefällt; das Chlorsilber trübt die Flüssigkeit milchig und setzt sich nur sehr allmälig ab. — Das Salz löst sich in überschüssigem Ammoniak zu einer violetten Flüssigkeit, aus welcher aber kein zweisäueriges Salz einer Chrombase erhalten werden konnte.

1,223 Grm. verloren bei schwacher Hitze 0,513 Grm. Essigsäure + Wasser = 41,9 pC. und gaben 0,432 Grm. Chromoxyd = 35,3 pC.

0,417 Grm. gaben 0,558 AgCl = 0,138 Grm. Chlor = 33,1 pC.

Nach der Formel $\left.{}^{\quad Gr_2}_{2\,C_2H_3\Theta}\right\}\Theta_2$ Cl_4 $+ 4\,H_2\Theta$ berechnet sich:

39,5 pC. Essigsäure + Wasser
35,4 „ Chromoxyd und
32,3 „ Chlor.

Durch Sättigung von $\left.{}^{Gr_2}_{H_4}\right\}\Theta_4$ Cl_2 mit Salzsäure wird man ohne Zweifel das entsprechende *Chromtetracetodichlorid* $\left.{}^{\quad Gr_2}_{4\,C_2H_3\Theta}\right\}\Theta_4$ Cl_2

erhalten können. — *Chromdiacetosulfat*, $\left.\begin{matrix} Cr_2 \\ 2\,C_2H_3O \\ 2\,SO_2 \end{matrix}\right\} O_6$ bei 100°, wird durch Auflösen des entsprechenden basischen Sulfats in Essigsäure erhalten. Beim Abdunsten erhält man das Salz als ein grünes krystallinisches Pulver, welches wenig über 100° bereits Essigsäure zu verlieren anfängt.

1,890 Grm. gaben 0,706 Grm. Chromoxyd = 37,3 pC. — Die Formel verlangt 37,4 pC.

Chromdisulfochlorid. — Löst man die basischen Chromsulfate in der Kälte in Salzsäure und dunstet bei niedriger Temperatur ein, so erhält man eine Salzmasse, in deren Lösung Chlorbaryum erst nach einiger Zeit eine sich langsam vermehrende Trübung bewirkt. Hatte man aber das Sulfat in der Wärme gelöst, so trat sogleich durch Chlorbaryum Fällung ein; die Fällung ist sogleich vollständig, wenn man concentrirte kochende Salzsäure zur Lösung angewandt und dann mit Wasser mäfsig verdünnt hatte. — Die in der Kälte bereitete Lösung enthält ein zweisäueriges Salz, die in der Wärme bereitete besteht aus einem Gemenge von Chromsulfat und Chromchlorid; der Rückstand der warm bereiteten Lösung des Disulfats in Salzsäure ist sehr hygroscopisch, während die kalt bereitete Lösung, bei etwa 50° abgedunstet, eine grüne amorphe Masse zurückläfst, welche die atmosphärische Feuchtigkeit nur sehr allmälig aufnimmt. Das Salz hat Alaungeschmack und saure Reaction. Bei 100° getrocknet enthält es noch Wasser, welches sich zum Theil bei 130 bis 140° mit Salzsäure gemengt verflüchtigt. Bei dieser Temperatur färbt sich das Salz roth.

1,202 Grm. verloren bei gelindem Erhitzen 0,257 Grm. Salzsäure in Wasser, beim Glühen 0,470 Grm. SO_3 und hinterliefsen 0,475 Grm. Cr_2O_3.

1,250 Grm. gaben 0,485 Grm. Chromoxyd.

Berechnung nach $\left.\begin{matrix} Cr_2 \\ 2\,SO_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2\,H_2O$: Cl_2

	berechnet		gefunden	
Cr_2O_3	156	38,4	39,5	38,8
$2\,SO_3$	160	39,3	39,1	
2 HCl	73	17,9	21,4	
H_2O	18	4,4		
	407	100,0	100,0.	

Chromdinitrotetrachlorid. — Das basische Chlorid $Cr_2H_2O_2Cl_4$ löst sich in Salpetersäure unter Erwärmung auf. Die Lösung giebt beim Eindunsten eine aus kleinen glänzenden Blättchen bestehende Masse. Unter dem Mikroscop lassen die Blättchen nichts Krystallinisches erkennen. Das Salz ist sehr hygroscopisch; die Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen entweichen tiefrothe chlorhaltige Dämpfe. Die Verbindung scheint hierbei nach der Gleichung : $Cr_2N_2O_6Cl_4 = 2\,NO_2Cl + Cr_2O_2Cl_2$ zu zerfallen. Bei anhaltendem Glühen bleibt Chromoxyd.

0,953 Grm. verloren beim schwachen Erhitzen 0,403 Grm. = 42,3 pC. und ließen Chromoxyd 0,410 Grm. = 43 pC.

0,511 Grm. gaben 0,760 Grm. AgCl = 0,188 Grm. Chlor = 36,8 pC.

Die Formel $\left.\begin{matrix} Cr_2 \\ 2\,NO_2 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O_2$ verlangt :

Nitrylchlorür	$2\,NO_2Cl$	43,5 pC.
Chromoxyd	Cr_2O_3	41,7 pC.
Chlor	4 Cl	38 pC.

Die Verbindung ist auch in Weingeist löslich und man benutzte dieses Verhalten, um mittelst einer fractionirten Lösung darzuthun, dafs hier keine gemengte Substanz vorliege. Die beim Verdunsten des Weingeists bleibende Verbindung lieferte 42,3 pC. Chromoxyd.

Chromdinitrodichlorid $\left.\begin{matrix} Cr_2 \\ H_2 . 2\,NO_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_4$ wurde als hellgrüne poröse, beim Umrühren zu Pulver zerfallende hygroscopische Masse erhalten, als man das basische Chlorid $Cr_2H_4O_4Cl_2$

in wenig verdünnter Salpetersäure auflöste. In gelinder Hitze zerfällt die Verbindung nach der Gleichung :

$$\mathrm{Cr_2H_2N_2\Theta_8Cl_2 = 2\,NH\Theta_3 + Cr_2\Theta_2Cl_2}.$$

0,838 Grm. verloren bei schwacher Hitze 0,332 $\mathrm{NH\Theta_3}$ = 39,6 pC. und liefsen beim Glühen 0,392 $\mathrm{Cr_2\Theta_3}$ = 46,7 pC.

Die Formel verlangt 37,4 pC. $\mathrm{NH\Theta_3}$ und 46,3 pC. $\mathrm{Cr_2\Theta_3}$.

Man sieht wohl ein, dafs es nicht schwer halten würde, mehrsäuerige Chromoxydsalze in noch anderen Combinationen darzustellen; wir glauben indessen mit den vorstehenden Beispielen die Eigenschaft des Chroms, mehrsäuerige Salze zu bilden, genügend dargethan zu haben. Ohne Zweifel lassen sich analoge Verbindungen des Aluminiums erhalten.

Es erübrigt noch die Frage zu beantworten, warum wir im Obigen Cr = 54, Fe = 56 und Al = 27,4 als dreiatomige und nicht mit den doppelten Aequivalenten als sechsatomige Radicale in die Formeln eingeführt haben. Es geschah diefs lediglich in Rücksicht auf eine Anzahl von Doppelsalzen, deren Formeln, wenigstens vorerst, unnöthigerweise verdoppelt werden müfsten, wenn die Sechsatomigkeit consequent durchgeführt werden sollte. Hierher gehören z. B.

die Alaune : $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\mathrm{R}}, \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}} \\ 2\,\mathrm{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_4$

die Doppeloxalate : $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\mathrm{R}}, \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Cr}} \\ 2\,\mathrm{C_2\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_4$ und $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\mathrm{R}}_3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}} \\ 3\,\mathrm{C_2\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_6$

die Doppelsilicate : $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\mathrm{R}}, \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}} \\ 2\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{Si}}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_4$ und $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\mathrm{R}}_3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}} \\ 3\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{Si}}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_6$ ($\overset{\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Si}} = 28$)

die Doppelhaloïde : $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\mathrm{R}}, \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}} \\ \mathrm{Cl_4}\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\mathrm{R}}_3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}} \\ \mathrm{Cl_6}\end{matrix}\right\}$ u. s. w.

Die Formulirung der neutralen Salze der Aluminiumgruppe als $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}}_2 \\ 3\,\mathrm{C_2\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_6$, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}}_2 \\ 3\,\mathrm{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_6$, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{R}}_2 \\ \mathrm{Cl_6}\end{matrix}\right\}$ u. s. w. steht indessen mit diesen Formeln für die Doppelsalze recht wohl in Uebereinstimmung. Die Formeln :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{AlAl} \\ 3\,\mathrm{Si\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta_6 \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{AlBe} \\ 3\,\mathrm{Si\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta_6 \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{Al,R_3} \\ 3\,\mathrm{Si\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta_6$$

Aluminiumsilicat — Beryll — Wichtisit

stehen bezüglich der Aequivalenz der darin enthaltenen Metalle ganz in demselben Verhältniſs wie die dem Chemiker ganz geläufigen Formeln :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{HH} \\ \mathrm{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{KH} \\ \mathrm{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{KK} \\ \mathrm{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{KMg} \\ \mathrm{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{MgMg} \\ \mathrm{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Auf dieses Verhältniſs habe ich hinzudeuten gesucht, wenn ich die Formeln der Sesquioxydsalze so schrieb, wie es in vorstehender Abhandlung geschehen ist.

Anhang. — Bezüglich des Einflusses des basischen Bestandtheils auf die Löslichkeit von Salzen kann ich noch eines merkwürdigen Verhältnisses erwähnen, welches sich bei einer nicht weiter fortgeführten Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Zusammensetzung herausstellte. — Die Vitriole bilden bekanntlich Doppelsalze mit den Sulfaten von Kalium und Ammonium, welche in verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften groſse Uebereinstimmung zeigen. Diese Doppelsalze sind alle viel *weniger* löslich als die entsprechenden Vitriole, und es hängt dieſs vielleicht damit zusammen, daſs die ersteren absolut und relativ *weniger* Krystallwasser enthalten, als die letzteren. — Ammoniumsulfat ist etwa fünfmal löslicher als Kaliumsulfat, und man sollte erwarten, daſs das die löslichere Verbindung enthaltende Doppelsalz auch das löslichere sei. Merkwürdigerweise findet sich aber constant das Gegentheil; die Ammoniumverbindung ist immer *weniger* löslich als die Kaliumverbindung. — Bei der Oxalsäure ist umgekehrt das neutrale Kaliumsalz *löslicher* als das Ammoniumsalz, und bei Doppelsalzen ist in der That dasjenige mit dem *weniger* löslichen Ammoniumsalz *löslicher* als die Kaliumverbindung. — Die Ammoniakalaune sind alle weniger löslich

als die Kalialaune. Analoge Verhältnisse finden wir bei Verbindung von Metallchloriden mit Chlorkalium und Chlorammonium.

Es zeigt sich also oft, dafs bei analog zusammengesetzten Doppelverbindungen diejenige die *löslichere* ist, welche neben dem gemeinschaftlichen Bestandtheil die für sich *weniger* lösliche Verbindung enthält. Es scheint diefs bei weitem nicht allgemein der Fall zu sein; namentlich scheint sich dieses Verhältnifs mit der Temperatur wesentlich zu ändern, und die für eine gewisse Temperatur etwa herausgefundenen Zahlen erlauben keine Schlüsse für andere Temperaturgrade. Eine durch den Eintritt eines Salzes regelmäfsig eintretende Vermehrung oder Verminderung konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde daher diese Arbeit einstweilen aufgegeben, um abzuwarten, ob etwa später Untersuchungen von anderer Seite her theoretische Anhaltspunkte gewähren könnten. Es kommen hier gewifs noch gar manche Verhältnisse in Betracht, welche, wie z. B. die Cohäsion der Salze, die Adhäsion derselben zum Wasser (Benetzbarkeit), die Leichtlöslichkeit (oft fälschlich mit Viel- oder Wenig-Löslichkeit identificirt), bis jetzt noch keiner experimentellen Untersuchung unterworfen worden sind.

Bern, im Mai 1862.

Ueber die Bestimmung von Hippursäure, Harnstoff und Kochsalz im Harn der Pflanzenfresser, und über die Zusammensetzung desselben bei verschiedenem Futter;

von *W. Henneberg*, *F. Stohmann* und *F. Rautenberg*.

(Aus dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation Göttingen - Weende.)

Im Verfolg der von uns vor bereits mehreren Jahren in Angriff genommenen Untersuchungen über die Ernährung des Rinds *) hat es sich als nothwendig herausgestellt, in dem Harn der Versuchsthiere den Gehalt an Hippursäure, Harnstoff und Kochsalz von Tag zu Tag zu bestimmen. Die Beobachtungen und Erfahrungen, welche wir dabei zu sammeln Gelegenheit hatten, bilden, soweit sie ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürfen, den Gegenstand dieser Mittheilung.

Bestimmung der Hippursäure.

Die Hippursäure wurde bei unseren früheren Versuchen folgendermafsen bestimmt :

200 CC. Harn im Wasserbade bis auf 50 Grm. Rückstand eingedampft, mit 20 CC. Salzsäure versetzt, längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, die ausgeschiedene Hippursäure auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kleinen Portionen kalten Wassers ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ablief, ausgeprefst, bei 100° getrocknet und gewogen.

---

*) Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer (Braunschweig, C. A. Schwetschke und Sohn, 1860); auch Journal f. Landwirthschaft 1859 u. 1860.

Dieses umständliche und nur approximativ genaue Verfahren zu ersetzen schien die von Wreden (Chem. Centralblatt 1859, 552) für menschlichen Harn veröffentlichte Methode der Titrirung mit Eisenchlorid ganz geeignet zu sein. Es wird darnach zu der neutralisirten, von Phosphorsäure befreiten, hippursäurehaltigen Flüssigkeit eine auf Hippursäure titrirte Eisenchloridlösung so lange hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht, und, um die Endreaction wahrzunehmen, gelbes Blutlaugensalz in folgender Weise benutzt.

Man legt ein mit Blutlaugensalz getränktes Filtrirpapier auf einen weifsen Porcellanteller, und drückt mit einem Glasstabe, an welchem ein Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit hängt, ein doppeltes Stück Filtrirpapier dagegen, wobei sich, wenn ein Ueberschufs von Eisenchlorid vorhanden war, nach einigen Secunden blaue Färbung einstellt.

Auf die Anwendung dieses Verfahrens mufsten wir verzichten, nachdem wir beobachtet hatten, dafs eine sehr verdünnte, *völlig neutrale* Lösung von Eisenchlorid so von der Faser des Papiers zersetzt wird, dafs das darunter befindliche Blutlaugensalzpapier keine Spur von Eisen mehr erkennen läfst.

Mit gewöhnlichem Eisenchlorid aber ist es uns nicht gelungen, selbst bei Lösungen von reinen hippursauren Alkali- oder Erdsalzen, den Endpunkt der Reaction in der vorgeschriebenen Weise mit solcher Sicherheit zu erkennen, dafs wir nicht über ganze Cubikcentimeter Eisenlösung in Zweifel geblieben wären.

Weit befriedigendere Resultate erhält man bei Anwendung von salpetersaurem Eisenoxyd, nachdem durch einen Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd der gröfste Theil des Farbstoffs und anderer Körper, welche neben der Hippursäure ebenfalls durch Eisenoxydsalze gefällt werden, entfernt

ist. Aufserdem bietet das salpetersaure Eisenoxyd gegen Eisenchlorid den Vortheil, dafs die Lösung des ersteren sich lange Zeit unzersetzt bewahren läfst, während eine verdünnte Lösung von völlig neutralem Eisenchlorid sehr rasch ihren Titer durch Abscheidung von basischem Salz verändert.

Um den Titer der Eisenlösung zu bestimmen, wird die in einem kleinen Kolben befindliche neutrale Hippursäurelösung mit 1 bis 2 CC. einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd versetzt, nahe bis zum Kochen erhitzt, ehe man die Eisenlösung zufliefsen läfst, und nach jedesmaligem Zusatz wieder erwärmt. Der Niederschlag von hippursaurem Eisenoxyd setzt sich in der Wärme rasch ab und es gelingt leicht, mit dem Glasstabe einen klaren Tropfen der überstehenden Flüssigkeit abzuheben. Man tupft denselben auf einen weifsen Teller und bringt mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen Blutlaugensalzlösung so nahe daneben, dafs er beim Aufheben des Glasstabes mit jenem ersteren zusammenfliefst. An der Berührungsstelle entsteht ein Streifen von weifsem Ferrocyanblei, auf dem sich die beginnende Bläuung sehr scharf markirt.

25 CC. Lösung von hippursaurem Kalk, — 250 Milligrm. Hippursäure enthaltend, — mit 1 CC. kalt gesättigter Lösung von salpetersaurem Blei versetzt, erforderten, in der beschriebenen Weise behandelt, 20,5 CC. salpetersaures Eisenoxyd.

10 CC. derselben Hippursäurelösung und 15 CC. Wasser erforderten 8,5 CC. Eisenlösung, woraus sich nach dem Vorigen ein Gehalt von 104 Milligrm. — statt 100 Milligrm. — berechnet.

Um die Methode auf Harn anzuwenden, wurde eine abgemessene Menge desselben zuerst mit Salpetersäure angesäuert, die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, der Ueberschufs von Salpetersäure durch Zusatz von kohlensaurem

Kalk fortgenommen, die Flüssigkeit mit salpetersaurem Bleioxyd im Ueberschufs versetzt, zu einem bestimmten Volum aufgefüllt, filtrirt und das Filtrat mit Eisen titrirt.

Man erhielt dabei, wie erwähnt, unter Umständen sehr befriedigende Resultate. So z. B. wurde in dem Harn des Ochsen Nr. I vom 24. Januar 1861, wo das Futter aus reinem Wiesenheu bestand, durch Titriren 1,61 pC., durch Fällung mit Salzsäure 1,57 pC. Hippursäure gefunden; bei einem anderen Versuche, wo Harn mit hippursaurem Kalk versetzt war, statt der zugesetzten 40 Milligrm. 37 Milligrm. Hippursäure.

In diesen und ähnlichen Fällen trat die blaue Färbung durch Blutlaugensalz am Ende der Reaction scharf und deutlich auf einmal hervor. In anderen Fällen zeigte der Streifen von Ferrocyanblei schon nach Zusatz weniger Cubikcentimeter Eisenlösung zu der erwärmten Flüssigkeit, wenn auch nicht momentan, so doch schon nach einigen Augenblicken einen bläulichen Anflug : eine Erscheinung, die offenbar davon herrührte, dafs in dem Harn Substanzen enthalten waren, welche reducirend auf das Eisenoxyd einwirkten.

Die hierdurch bedingte, bis jetzt noch nicht beseitigte Unsicherheit des Titrirverfahrens hat uns genöthigt, einstweilen davon zu abstrahiren und die frühere Fällungs- und Gewichtsmethode beizubehalten, jedoch mit der Vervollständigung, dafs in jedem einzelnen Falle das Volumen des Filtrats — sammt Waschwasser und dem aus dem Niederschlag durch Pressen zu entfernenden Wasser — bestimmt und danach, dem Löslichkeitsverhältnifs der Hippursäure in kaltem Wasser ($^1/_{600}$) entsprechend, eine Correction an dem Gewichte der trockenen Säure angebracht wird, indem für je 6 CC. Filtrat 10 Milligrm. zu der gefundenen Menge hinzu addirt werden. Die abgeschiedene Hippursäure, statt sie zu trocknen und zu wägen, in hippursauren Kalk zu verwandeln und als

solchen zu titriren, würde keine Schwierigkeit, aber auch nur sehr zweifelhafte Vortheile bieten.

Bemerkt mag noch werden, dafs die Hippursäure, wenn sie bei gewisser Art der Fütterung (Kleeheu, Bohnenstroh) bis auf ein Minimum zurücktritt, sich aus dem eingedampften Harn auf Zusatz von Säure nicht in den bekannten spiefsigen Krystallen, sondern als kleine dunkelgefärbte, rundliche, feste Warzen ausscheidet, welche nicht die geringste Aehnlichkeit mit Hippursäure haben und erst nach ihrer Wiederauflösung in alkalischen Flüssigkeiten und abermaliger Präcipitation die gewöhnliche Form annehmen.

Bestimmung des Harnstoffs.

Ueber die Methode, die wir anzuwenden hatten, wenn es sich um *tägliche* Bestimmungen handelte, konnten wir nicht in Zweifel sein. Das Liebig'sche Titrirverfahren (diese Annalen LXXXV, 289), bei welchem der Harnstoff durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt wird, bot die einzige Aussicht auf Erfolg. Es handelte sich nur darum, die Modificationen aufzufinden, die das ursprünglich auf Harn von Menschen und Fleischfressern berechnete Verfahren erleiden mufste, um auf den in seiner Constitution wesentlich abweichenden Harn von Pflanzenfressern angewandt werden zu können.

In den zu diesem Zwecke angestellten Vorversuchen behandelten wir den Harn, nachdem er schwach mit Salpetersäure angesäuert war, in derselben Weise (mit Mischung von salpetersaurem und Aetz-Baryt), wie Liebig für menschlichen Harn vorgeschrieben hat. Zur Controle wurden gleichzeitig in demselben Harn — von geringer Concentration und geringem Hippursäuregehalt — die Hippursäure durch Verdampfung und Abscheidung mit Salzsäure und der Gesammtstickstoffgehalt durch Verbrennung des unter

Zusatz von Salzsäure verdampften und mit Gyps aufgetrockneten Harnes bestimmt. Der Stickstoffgehalt mufste, wenn die Harnstoffbestimmungen richtig waren, nahezu mit der Summe des Stickstoffgehaltes der Hippursäure und des Harnstoffs übereinstimmen. Diefs war hier in der That so genügend der Fall, dafs wir uns berechtigt halten durften, in der erwähnten Weise weiter zu arbeiten. Im Laufe der Zeit jedoch, wo wir es mit concentrirterem und an Hippursäure reicherem Harn zu thun bekamen, wurde es durch die zeitweise wiederholten Stickstoffbestimmungen klar, dafs die Harnstoffbestimmungen constant mit einem Fehler behaftet waren. Der direct bestimmte Stickstoffgehalt fiel nämlich, im Vergleich mit dem aus dem gefundenen Harnstoff und der Hippursäure berechneten, stets zu niedrig aus, während bei dem erfahrungsmäfsigen — allerdings in der Regel sehr geringen — Gehalt des Rinderharns an Ammoniak (Boussingault, Mémoires de chimie agricole I, 311, fand darin 0,006 bis 0,01 pC.) und Harnsäure (Limpricht, Lehrbuch der org. Chemie, 407) nur das Gegentheil das Richtige sein konnte; daneben war das beobachtete Deficit von etwa 0,1 pC. Stickstoff zu grofs, um auf Fehlern in der Bestimmung der Hippursäure (mit nur 7,8 pC. Stickstoffgehalt) beruhen zu können.

Der Grund der Fehlerhaftigkeit war dann in dem Hippursäuregehalte des zum Titriren angewandten Harns bald gefunden, indem :

a) 10 CC. zweiprocentige Harnstofflösung mit 5 CC. Wasser versetzt 20,5 CC. Quecksilberlösung, mit 5 CC. hippursaurem Kalk (einprocentiger Hippursäurelösung) versetzt dagegen 22,0 bis 22,5 CC. Quecksilberlösung zur vollständigen Ausfällung bedurften; und in einem zweiten Versuche

b) auf 5 CC. Harnstoff und 10 CC. Wasser 11,0 CC., auf 5 CC. Harnstoff und 10 CC. derselben Hippursäurelösung 12,0 bis 12,5 CC. Quecksilberlösung erforderlich waren.

Es mufste demnach, ehe man zum Titriren des Harnstoffs schreiten durfte, die Hippursäure aus der Lösung fortgeschafft werden. Das geeignetste Mittel dazu ist ein Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd, welcher gleichzeitig eine sehr erwünschte und, bis auf einen nicht verschwindenden gelben Schein, fast vollständige Entfärbung des Harns zu Wege bringt. Die Eisenlösung, — dieselbe welche wir bei den Bestimmungen der Hippursäure angewandt — wird durch Lösen von Eisen in Salpetersäure, Kochen der Lösung bis zur beginnenden Abscheidung basischer Verbindungen, Verdünnen mit Wasser und Filtriren dargestellt, und bei der Harnstoffbestimmung folgendermafsen verfahren.

200 CC. Harn werden in einem geräumigen Kolben (A) zum Sieden erhitzt, die zur Neutralisation erforderliche Menge Salpetersäure in kleinen Antheilen zugesetzt, wobei nicht selten an der Berührungsstelle eine beim Umschütteln nicht ganz verschwindende röthliche Färbung eintritt (von Carbolsäure herrührend?), die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, die überschüssige Salpetersäure durch Zusatz von gebrannter Magnesia neutralisirt und die Flüssigkeit durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser bis zur Zimmerwärme abgekühlt. Danach wird der Harn in einen trockenen Kolben (B) von 220 CC. Inhalt so vollständig, dafs die Wände des Kolbens A keine Tropfen mehr ablaufen lassen, übergegossen, der letztere mit kleinen Quantitäten Wasser nachgespült und der Kolben B mit dem Spülwasser bis zur Marke aufgefüllt. Man giefst dann die Flüssigkeit, indem man jetzt den Kolben B so vollständig wie möglich abtropfen läfst, nach A zurück und setzt derselben abgemessene Mengen Eisenlösung und Wasser, welche vorher zum Ausspülen des Kolbens B benutzt worden, unter starkem Umschütteln in dem Mafse zu, dafs Eisen und Wasser zusammen 30 CC. betragen. Der Zusatz der Eisenlösung

mufs so regulirt werden, dafs die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit nur einen geringen Ueberschufs von Eisen enthält (durch die schwach bräunliche Färbung derselben, oder sicherer durch ihre Reaction auf Blutlaugensalzpapier erkennbar), da ein gröfserer Ueberschufs von salpetersaurem Eisenoxyd den Niederschlag wieder löst.

Von der Flüssigkeit werden hierauf 150 CC. durch ein trockenes, faltiges Filter in einen graduirten, 220-250 CC. fassenden, mit Glasstöpsel verschliefsbaren Cylinder filtrirt, mit etwas gebrannter Magnesia versetzt und mit Aetzbarytlösung bis zu dem 200 CC.-Theilstrich (oder je nach der Concentration des Harns bis zu einem niedrigeren oder höheren) aufgefüllt. Bei dem Zusatz von Barytwasser bemerkt man auch hier zuweilen in dem Falle, dafs eine zur vollständigen Ausfällung der Hippursäure nicht genügende Menge von Eisenlösung zugesetzt war, an dem Verhalten des (eisenoxydulhaltigen) Niederschlages die oben bei der Bestimmung der Hippursäure erwähnten, in der Wärme beobachteten Reductionserscheinungen, ein Beweis, dafs dieselben auch in der Kälte eintreten können.

Den beim Umschütteln des Harns sich bildenden, meist sehr zähen Schaum, welcher das genaue Einstellen der Flüssigkeit auf den Theilstrich erschwert, beseitigt man augenblicklich durch Zusatz einiger Tropfen Aether.

15 CC. der abermals filtrirten Flüssigkeit, welche beim Auffüllen im Cylinder auf 200 CC. den Bestandtheilen von 9 CC. Harn entsprechen, dienen dann zu den Harnstoffbestimmungen.

Nachdem man erforderlichen Falls bei gänzlicher Unbekanntschaft mit der Zusammensetzung des Harns die zuzusetzende Menge Liebig'scher Quecksilberlösung durch einen Vorversuch annähernd bestimmt hat, läfst man zu den 15 CC. Flüssigkeit, die sich in einem kleinen Becherglase befinden,

aus der Burette unter fortwährendem Umschwenken gleich so viel Quecksilberlösung zulaufen, als nach dem Vorversuch dreist geschehen darf. (Auf den Quecksilberzusatz stellt sich nicht selten allmälig eine röthliche Färbung der Flüssigkeit ein, die bei längerem Stehenbleiben derselben bisweilen höchst intensiv carminroth wird und zuletzt mit einer Gasentwickelung verbunden ist, welche den Niederschlag an die Oberfläche hebt.)

Von da schreitet man mit dem Zusatz von je 0,5 CC. Quecksilberlösung — da ein Unterschied in der Endreaction, welchen geringere Mengen als 0,5 CC. Quecksilber hervorbringen, bei dem gelblichen Schein der harnhaltigen Flüssigkeit nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen ist — weiter fort und prüft jedesmal nach kräftigem Durchrühren in folgender Weise mit Soda. Auf eine um das Auseinanderfliefsen der Tropfen zu vermeiden mit gröfster Sorgfalt gereinigte Glasplatte, deren untere Seite mit schwarzem Asphaltfirnifs überzogen ist, wird mit dem Glasstabe ein nicht zu flacher Tropfen aufgetragen und — nach Professor Voit's Vorgange — mit einem Tropfen Sodalösung, den man in möglichst geringem Abstande von einem Glasstabe herabfallen oder aus einer Pipette ausfliefsen läfst, gedeckt. Die verschiedenen Probetropfen bleiben nebeneinander liegen, bis die Titrirung beendigt ist.

Wir nehmen den Harn als austitrirt an, und es ist nach diesem Merkmale, welches wir einer bestimmten Farbennuance glauben vorziehen zu müssen, selbstverständlich auch die Quecksilberlösung auf reinen Harnstoff titrirt, sobald sich bei dem Hinzubringen des Sodatropfens oder doch schon nach einigen Augenblicken die ersten deutlichen Spuren eines gelblichen Niederschlages von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd zeigen. Die in der schwachgelblichen Flüssigkeit nicht ganz anstandslose Wahrnehmung der gelblichen Farbe

des Niederschlages wird durch den schwarzen glänzenden Hintergrund der Glasplatte und durch die Vergleichung der Farbe der nebeneinander liegenden Tropfen wesentlich erleichtert. Doch ist es, um sich durch den Vergleich mit den vorhergehenden oder auch nachfolgenden Tropfen einen Vortheil zu verschaffen, erforderlich, dafs man mit dem Titriren möglichst rasch von der Stelle kommt, da auch die nach Zusatz vou kohlensaurem Natron anfänglich noch rein weifsen Tropfen mit der Zeit eine gelbliche Färbung annehmen. Als zweckmäfsig hat es sich ferner, um das Ende der Operation deutlich wahrzunehmen, in vielen Fällen herausgestellt, der ursprünglichen Flüssigkeit gleich vor dem Zusatz von Quecksilberlösung etwas gebrannte Magnesia zuzusetzen, so bemessen, dafs die Flüssigkeit *nach dem Austitriren* noch deutlich sauer reagirt.

Um aus dem gefundenen Verbrauch von Quecksilberlösung den Gehalt an Harnstoff zu berechnen, sind dann bekanntlich noch zwei Correctionen anzubringen, die eine für Verdünnung, die andere für den Kochsalzgehalt des Harns.

Um der *Verdünnung*, d. h. dem Umstande Rechnung zu tragen, dafs für 1 CC. Flüssigkeit als Indicator für die Reaction mit kohlensaurem Natron eine gewisse Menge Quecksilber im Ueberschufs vorhanden sein mufs, soll nach Liebig's Vorschrift, wenn man jedesmal mit 15 CC. harnhaltiger Flüssigkeit und einer Quecksilberlösung arbeitet, von welcher 1 CC. genau 10 Mgrm. Harnstoff entspricht, für je 5 CC., die man weniger als 30 CC. zum Austitriren verbraucht, 0,1 CC. von den gefundenen in Abzug gebracht werden.

Es ist leicht erklärlich, dafs eine Abweichung in dem Titer der Quecksilberlösung (gröfserer oder geringerer Gehalt an Quecksilberoxyd) auch eine Abweichung des Correctionscoëfficienten bedingen mufs; man sollte daher streng genom-

men denselben für jede Quecksilberlösung eigens ermitteln. Wir haben darüber folgende Versuche angestellt:

a) 15 CC. zweiprocentiger Harnstofflösung erforderten im Mittel von vier Versuchen 30,5 pC. Quecksilberlösung zur Fällung.

b) 15 CC. Mischung von 10 CC. Harnstofflösung und 5 CC. Wasser erforderten im Durchschnitt von zwei Versuchen 21,0 CC. statt 20,3 CC. Quecksilber (15,0 : 30,5 = 10 : 20,3).

c) 15 CC. Mischung von 10 CC. Wasser und 5 CC. Harnstofflösung desgl. 11,0 CC. statt 10,2 CC.

d) 15 CC. Mischung von 10 CC. Harnstoff und 5 CC. Liebig'scher Barytlösung (salpetersaurem und ätzendem Baryt) desgl. 21,25 CC. statt 20,3 CC.

e) 15 CC. Mischung von 5 CC. Harnstoff und 10 CC. derselben Barytlösung desgl. 11,4 CC. statt 10,2 CC.

	Weniger Quecksilberlösung verbraucht als 30,5 CC.	Gefundene Differenz	Differenz pro 1 CC. geringerem Quecksilberverbrauch
b)	9,5 CC.	0,7 CC.	0,063 CC.
c)	19,5 „	0,8 „	0,041 „
d)	9,25 „	0,95 „	0,103 „
e)	19,1 „	1,2 „	0,063 „

Auf den *Durchschnittswerth* dieser Zahlen gestützt (in denen sich für ein und dieselbe Quecksilberlösung eine Abnahme des Correctionscoëfficienten mit zunehmender Verdünnung angedeutet findet) ist dann bei unseren durchgängig mit 15 CC. harnhaltiger Flüssigkeit und mit Quecksilberlösungen von 9,5 bis 9,8 Mgrm. Harnstoff pro Cubikcentimeter angestellten Bestimmungen für jeden weniger als 30 verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung 0,06 CC. in Abzug gebracht. Der entgegengesetzte Fall, dafs nämlich 15 CC. harnhaltige Flüssigkeit mehr als 30 CC. Quecksilberlösung beanspruchen, wurde durch gehöriges Auffüllen mit Barytwasser gleich im Cylinder vermieden.

Die zweite Correction für *Kochsalz* wird dadurch nothwendig, dafs beim Zusammenbringen von kochsalzhaltigem Harn und salpetersaurem Quecksilberoxyd die unlösliche Quecksilberoxydverbindung des Harnstoffs erst dann entsteht,

wenn das vorhandene Kochsalz sich mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu salpetersaurem Natron und Quecksilberchlorid umgesetzt hat. Bei beendetem Titriren sind daher, einstweilen abgesehen von dem Einflufs des Sublimatgehalts auf das verfrühte Eintreten der Endreaction, über den Harnstoffgehalt des Harns hinaus so viel Cubikcentimeter Quecksilber mehr verbraucht, als erforderlich waren, um die Umsetzung des Kochsalzes in salpetersaures Natron zu bewirken.

Man ermittelt den fraglichen Mehrverbrauch in der Weise, dafs man eine zweite Probe von 15 CC. der zu titrirenden Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach ansäuert und unter fortwährendem Umschwenken Quecksilberlösung zulaufen läfst, bis die Flüssigkeit sich bleibend zu trüben beginnt. Die Reaction tritt mit solcher Schärfe auf, dafs man den Quecksilberverbrauch bis auf mindestens 0,1 CC. feststellen kann.

Beispiel für die Harnstoffbestimmung. Harn des Ochsen Nr. I vom 8. Mai 1861. Spec. Gew. 1,043. 15 CC. der zu titrirenden Flüssigkeit enthielten 9,0 CC. Harn, entsprechend 1,043 . 9 = 9,39 Grm. Normalgewicht und 9,41 Grm. des im hiesigen Laboratorium benutzten Gewichts (1,003 Grm. hiesiges Gewicht = 1,000 Grm. Normalgewicht), mit welchem sämmtliche Abwägungen vorgenommen sind. Titer der Quecksilberlösung : 1 CC. = 9,5 Mgrm. Harnstoff.

Zum Austitriren wurden im Ganzen verbraucht 21,5 CC. Quecksilber, also 8,5 CC. weniger als 30, und danach Correction für Verdünnung : 8,5 . 0,06 = 0,5 CC.

Zur zweiten mit Salpetersäure angesäuerten Probe bis zum Entstehen der Trübung verbraucht : 3,5 CC. = Correction für Kochsalz.

Verbraucht im Ganzen		21,5 CC.
Correction für Verdünnung	0,5 CC.	
„ Kochsalz	3,5 „	4,0 „
Zur Fällung des Harnstoffs		17,5 CC.

entsprechend 17,5 . 0,0095 = 0,166 Grm. Harnstoff = $\frac{16,6}{9,41}$ = 1,76 Gewichtsprocente Harnstoff.

Die sämmtlichen Harnstoffbestimmungen bei unseren Versuchen sind nun in der Weise ausgeführt, wie das vor-

stehende Beispiel verdeutlicht, d. h. es ist dabei der oben berührte Einflufs des Sublimatgehalts der Flüssigkeit auf das Eintreten der Reaction nicht berücksichtigt. Dafs ein solcher Einflufs obwalten mufs, leuchtet sofort ein, wenn man bedenkt, dafs Sublimatlösung gegen kohlensaures Natron sich ganz ähnlich verhält, wie die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, insofern als das kohlensaure Natron in beiden einen gefärbten Niederschlag, wie er das Kriterium für die vollständige Ausfällung des Harnstoffs bildet, hervorbringt. Da nun das Erscheinen der Färbung von einem gewissen Ueberschufs an Quecksilber pro Cubikcentimeter der harnhaltigen Flüssigkeit abhängt, so wird es, wenn jener Ueberschufs einzig und allein durch die letzten Zusätze von salpetersaurem Quecksilberoxyd nach bereits stattgehabter Ausfällung des Harnstoffs in die Flüssigkeit gelangt, eines gröfseren Zusatzes von Quecksilberlösung bedürfen, als wenn die Flüssigkeit schon vorher Quecksilber in der Form von Sublimat enthielt. Mit anderen Worten: Bei der Harnstoffbestimmung in kochsalzhaltigem Harn, nach Anleitung obigen Beispiels — unter Berücksichtigung der Correction für Kochsalz und unter Vernachlässigung des Einflusses, den die Sublimatlösung ausübt — wird zu *wenig* Harnstoff gefunden, und zwar um so mehr zu wenig, je höher die Correction für Kochsalz wird; oder aber : wenn bei einer gewissen *mittleren* Correction für Kochsalz eine gewisse Stellung des Titers der Quecksilberlösung und eine gewisse Art der Manipulation genaue Resultate giebt, so wird bei höheren Werthen der Kochsalzcorrection zu *wenig*, bei niedrigeren Werthen zu *viel* Harnstoff gefunden.

Um die in der Sublimatbildung liegende Fehlerquelle zu beseitigen, hätte man nach Liebig's Anleitung, ehe man zur Harnstofffällung schritt, das Chlor des Kochsalzes aus dem Harn durch salpetersaures Silberoxyd zu entfernen gehabt.

Da es uns bei den Harnstoffbestimmungen zunächst wesentlich nur darauf ankam, eine Einsicht in die relativen Verhältnisse der Harnausscheidung von einem Tage zum anderen zu gewinnen, so ist die Behandlung mit Silber, welche das ohnehin schon umständliche Verfahren noch mehr verweitläufigt hätte, für dieses Mal unterblieben*)

Dagegen sind in *sämmtlichen Versuchsreihen* neben den täglichen Harnstoff- und Hippursäure-Bestimmungen Stickstoffbestimmungen mit *dreitägigen Durchschnittsproben* von Harn ausgeführt. Man findet die Resultate der directen Stickstoffbestimmungen — mittlere Werthe von mindestens zwei Analysen, die mit seltenen Ausnahmen erst in der zweiten Decimale Abweichungen ergaben — mit den correspondirenden Werthen für Harnstoff und Hippursäure in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

---

*) Muthmafslich läfst sich die Fällung des Chlors durch Silber ganz umgehen, wenn man durch eine Anzahl von Versuchen mit Harnstoff- und Harnlösungen von verschiedenem Harnstoff- und Kochsalzgehalt die Werthe für eine Hülfstabelle folgender Art aufsucht :

Bei einer Correction für Kochsalz von :	Wenn zu 15 CC. harnhaltiger Flüssigkeit von der normalen Quecksilberlösung im Ganzen weniger verbraucht sind als 30 CC. :			
	0 bis 5 CC.	5 bis 10 CC.	10 bis 15 CC.	15 bis 20 CC.
	so beträgt die Correction für Verdünnung und für Sublimatbildung für jeden Cubikcentimeter weniger als 30 CC. :			
5,0 bis 4,5 CC.	± x CC.	± x' CC.	± x'' CC.	± x''' CC.
4,5 „ 4,0 „				
4,0 „ 3,5 „				
3,5 „ 3,0 „				
u. s. w.				

Tabelle I.

Controlversuche für die Harnstoffbestimmung.

Ochse. Nr.	Datum $18^{60}/_{61}$	Stallwärme °R.	15 CC. Flüssigkeit enthielten Harn CC.	Correction für Kochsalz CC.	Hippursäure pC.	Harnstoff pC.	Stickstoff berechnet aus Hippursäure u. Harnstoff pC.	Stickstoff direct bestimmt pC.	Die directe Stickstoffbestimmung gab: Ueberschufs pC.	Die directe Stickstoffbestimmung gab: Deficit pC.	Beobachter *)
					Ohne Eisenzusatz:						
I	19–21/12	9	10,0	3,3	2,09	1,19	0,74	0,60	—	0,14	S.
II		9	10,0	3,0	2,09	0,84	0,55	0,49	—	0,06	S.
I	2–4/1	6	10,0	4,4	0,40	2,53	1,21	1,15	—	0,06	H.
II		6	10,0	4,4	0,39	2,36	1,14	1,05	—	0,09	H.
I	15–17/1	7	10,0	5,5	0,11	1,41	0,67	0,64	—	0,03	R.
					Mit Eisenzusatz:						
I	30/1–1/2	10	8,0	3,2	1,30	1,73	0,91	0,92	0,01	—	S.
II		10	8,0	4,6	2,66	1,33	0,83	0,94	0,11	—	S.
I	13–15/2	12	9,0	3,4	1,20	2,26	1,15	1,17	0,02	—	S.
II		12	9,0	3,3	1,44	2,29	1,19	1,29	0,10	—	S.
I	9–11/3	13	9,0	2,7	Spur	2,43	1,13	1,09	—	0,04	R.
II		13	9,0	1,9	Spur	2,63	1,22	1,20	—	0,02	R.
I	17–19/4	13	9,0	1,9	Spur	2,07	0,96	0,98	0,02	—	H.
II		13	9,0	1,7	Spur	2,57	1,20	1,14	—	0,06	H.
I	8–10/5	12	9,0	3,3	0,72	1,69	0,84	0,88	0,04	—	R.
II		12	9,0	3,3	0,95	1,85	0,93	0,94	0,01	—	R.
I	21–23/5	14	9,0	3,5	0,70	1,10	0,57	0,62	0,05	—	H.
II		14	9,0	3,0	0,87	2,41	1,19	1,11	—	0,02	H.
II	29–31/5	18	7,7	2,2	0,74	3,12	1,45	1,24	—	0,21	H.
Ia	20–22/6	20	8,0	2,0	0,37	1,74	0,84	0,92	0,08	—	H.
II		20	7,0	2,1	0,44	3,17	1,51	1,53	0,02	—	H.
Ia	29/6–1/7	16	7,0	1,6	0,25	2,49	1,18	1,06	—	0,12	R.
II		16	7,0	1,4	0,61	2,90	1,40	1,29	—	0,11	R.
II	24–26/7	19	7,3	2,2	0,31	2,49	1,19	1,25	0,06	—	S.
Ia	1–3/8	20	7,0	2,5	0,42	2,09	1,00	1,01	0,01	—	S.
II		20	7,0	1,9	0,20	2,95	1,39	1,58	0,19	—	S.
Ia	14–16/8	21	7,0	2,0	0,21	2,73	1,29	1,13	—	0,16	R.
II		21	7,0	1,7	0,21	4,06	1,91	1,69	—	0,22	R.
Ia	28–30/8	18	7,0	2,1	0,26	3,67	1,73	1,73	—	—	S.
II		18	7,0	1,8	0,20	3,82	1,80	1,73	—	0,07	S.

*) H. : Henneberg; S. : Stohmann; R. : Rautenberg.

Einer früheren Anführung zufolge bietet der Vergleich des direct gefundenen Stickstoffs mit dem aus Harnstoff und Hippursäure berechneten vorzugsweise für den Harnstoff eine Controle dar, wobei auf jeden Procenttheil Unterschied im Stickstoffgehalt, da der Harnstoff fast zur Hälfte (46,67 pC.) aus Stickstoff besteht, ein etwa noch einmal so grofser Harnstoffgehalt zu rechnen ist. Aufserdem mufs noch beachtet werden, dafs im Allgemeinen diejenigen Bestimmungen, welche ein nach der Constitution des Harns unmögliches „Deficit" geben, zu Ungunsten, die anderen zu Gunsten des Verfahrens anzusprechen sind. Aus der Tabelle ist dann auf den ersten Blick die Zweckmäfsigkeit des Eisenzusatzes ersichtlich. Bei sämmtlichen Bestimmungen ohne Eisenzusatz ist ein „Deficit" beobachtet und erst wenn die Behandlung mit salpetersaurem Eisenoxyd beginnt, kommt ein normaler Ueberschufs vor.

Unter den 24 Bestimmungen „mit Eisenzusatz" sind jedoch noch immer 10, oder — wenn die Unterschiede in der zweiten Decimale, weil 0,5 CC. Quecksilber, womit man beim Titriren fortschritt, 5 Mgrm. Harnstoff, also bei Anwendung von 9 bis 7 CC. Harn 0,055 bis 0,07 pC. Harnstoff = 0,025 bis 0,03 pC. Stickstoff ausmacht, aufser Betracht bleiben — noch wenigstens 5 bis 7 Fälle vorhanden, wo ein „Deficit" von 0,11 bis 0,22 pC. Stickstoff, entsprechend 0,2 bis 0,5 pC. *zu viel Harnstoff* gefunden ist. Andererseits reicht aber auch der Stickstoff-„Ueberschufs" auf 0,19 pC., entsprechend 0,4 bis 0,5 pC. *zu wenig Harnstoff* heran.

Die auffälligen Abweichungen haben fast ohne Unterschied das Gemeinsame,

dafs sie sich in die späteren, bei höheren Temperaturgraden ausgeführten Versuchsperioden zusammendrängen,

dafs sie in der Mehrzahl bei geringer Correction für den Kochsalzgehalt auftreten, und

dafs sie zum überwiegenden Theil auf einen bestimmten Beobachter fallen.

Der letzterwähnte Umstand hängt handgreiflich, da es sich beim Titriren um Wahrnehmung von sehr geringen Farbennuancen handelt, mit individuellen Verschiedenheiten in der Organisation des Auges zusammen (H. u. St. sind beide im Gegensatz zu R. kurzsichtig); der Einflufs der *abnehmenden* Kochsalzcorrection ist oben erklärt; der der höheren Temperatur wird darauf beruhen, dafs es in den Sommermonaten nicht möglich war, den Harn von einem Tag zum anderen vor Selbstentmischung und damit vor Ammoniakbildung vollständig zu schützen*). Man findet nämlich nach Liebig's Angaben für menschlichen Harn, dafs häufig zwar auch zersetzter Harn dieselbe Menge Quecksilber in Anspruch nimmt, wie unzersetzter, dafs dieses Verhältnifs aber kein constantes ist und öfters für den zersetzten Harn *mehr* von der Quecksilberlösung verbraucht wird. Vielleicht liegt auch in dem zeitweise gröfseren Ammoniakgehalt des Rinderharns der Grund der von uns zuweilen beobachteten Erscheinung, dafs bei gewisser, bis dahin nicht näher zu characterisirender Beschaffenheit desselben Rinderharns die Reaction mit kohlensaurem Natron beim Austitriren nicht mit einem Male scharf, sondern von einem Probetropfen zum andern *verschwimmend* auftrat, wo dann die Wahl des entscheidenden Probetropfens mehr auf gut Glück stattzufinden hatte. Dieses tritt namentlich dann ein, wenn beim Titriren in Folge der Abscheidung des Harnstoff-Quecksilberoxyd-Niederschlages die Flüssigkeit durch einen gröfseren Gehalt an freier Salpetersäure stark sauer wird. Fügt man, wie oben erwähnt, gleich von vornherein so viel gebrannte Magnesia hinzu, dafs nach beendigtem Zusatz der Quecksilberlösung die Flüssigkeit nur noch gerade

*) Die Harngefäfse wurden jeden Tag mit Kalkmilch ausgespült.

entschieden sauer reagirt, so gewinnt die Reaction mit kohlensaurem Natron bedeutend an Schärfe und man wird nur selten in den Fall kommen, über die Wahl des Probetropfens unsicher zu sein.

Wir bezweifeln nicht, dafs es mit der Zeit gelingen wird, unter Berücksichtigung aller vorerwähnter Umstände, die Harnstoffbestimmung nach Liebig'scher Methode auch in ihrer Anwendung auf den Harn der Pflanzenfresser bis zu einem hohen Grad von Genauigkeit zu bringen; einstweilen sind wir im Stande, den *Stickstoffgehalt* des Rinderharns durch Titriren des Harnstoffs und Fällen der Hippursäure auf **mindestens** 0,2 pC., *durchschnittlich* aber — da das Gesammt-„Deficit" (1,03) in den Versuchen mit Eisenzusatz sich gegen den Gesammt-„Ueberschufs" (0,72) bis auf 0,31 „Deficit" compensirt, — auf $\frac{0,31}{24}$ = 0,01 bis 0,02 pC. *minus* genau zu bestimmen.

Weit schärfer, in Folge der ausnehmenden Schärfe der Endreaction, ist die *Kochsalzbestimmung*, die man bei jeder Harnstofftitrirung, gelegentlich der Feststellung der Correction für Kochsalz, mit ausführt. Um nämlich die für letztere gefundenen Cubikcentimeter Quecksilberlösung auf Gewichtstheile Kochsalz zu übertragen, bedarf es nichts weiter, als dafs die Quecksilberlösung nach Liebig's Anweisung (mittelst einer harnstoff- und glaubersalzhaltigen Kochsalzlösung), oder durch eine directe Chlorbestimmung im Harn auch auf Kochsalz titrirt*) wird.

Von der Quecksilberlösung, welche in der oben beispielsweise angeführten Harnstoffbestimmung eine Correction für

*) Von demselben Verfahren macht man zweckmäfsig bei der Darstellung der titrirten Quecksilberlösung Gebrauch. Die concentrirte Lösung wird durch Verdünnung mit Wasser zuerst annähernd auf den dem Harnstofftiter entsprechenden Kochsalztiter gebracht, ehe man mit reiner Harnstofflösung austitrirt.

Kochsalz von 3,5 CC. ergab, waren 6,0 CC. erforderlich, um in der Liebig'schen Mischung von 10 CC. zweiprocentiger Kochsalzlösung (200 Mgrm. Kochsalz enthaltend), 3 CC. vierprocentiger Harnstofflösung und 5 CC. gesättigter Glaubersalzlösung die bleibende Trübung hervorzubringen. 6,0 CC. correspondiren daher mit 200 Mgrm. oder 1 CC. mit 33,3 Mgrm. Kochsalz *), und die 3,5 CC. Kochsalzcorrection für 9,41 Grm. Harn zeigen demnach 33,3 . 3,5 = 116,5 Mgrm., d. h. 1,24 pC. Kochsalz in Harn an.

Von den Controlversuchen in Bezug auf Kochsalzbestimmung mögen die folgenden hier eine Stelle finden :

Für eine andere Quecksilberlösung war durch Kochsalz-, Harnstoff-, Glaubersalz-Lösung der Titer ermittelt :

6,2 CC. = 200 Mgrm. Kochsalz
1,0 „ = 32,3 „ „

a) 15 CC. Flüssigkeit, 7,5 CC. Harn enthaltend, gaben 4,15 CC. als Kochsalzcorrection = 4,15 . 32,3 = 134 Mgrm. Kochsalz.

b) 15 CC. derselben Flüssigkeit mit 22,5 Mgrm. Kochsalz versetzt, gaben 4,8 CC. als Kochsalzcorrection = 155 Mgrm. statt 134 + 22,5 = 156,5 Mgrm. Kochsalz.

---

*) 33,3 Mgrm. Kochsalz pro 1 CC. entsprechen der Rechnung nach (58,5 NaCl : 108 HgO) 61,4 Mgrm. Quecksilberoxyd. 1 CC. Quecksilberlösung hätte demnach, wenn nach Liebig in dem Niederschlage, der sich beim Titriren des Harnstoffs ausscheidet, auf 4 Aeq. Quecksilberoxyd (432 Gew.-Thle.) 1 Aeq. Harnstoff (60 Gew.-Thle.) enthalten ist, 8,5 Mgrm., oder mit Berücksichtigung des nach Liebig erforderlichen Ueberschusses von 5,2 Mgrm. Quecksilberoxyd pro 1 CC., nur 8,0 Mgrm. Harnstoff anzeigen sollen, während öfter wiederholte Titrirungen mit sorgfältigst dargestellter Harnstofflösung bis zum Erscheinen der ersten deutlichen Spuren gelber Färbung stets 9,5 Mgrm. pro CC. ergaben. Die 9,5 Mgrm. Harnstoff und 61,4 Mgrm. Quecksilberoxyd stehen fast genau in dem Aequivalentverhältnifs wie 2 : 7 (120 Harnstoff : 756 Quecksilberoxyd = 9,5 : 59,8). Versuche, um zu ermitteln, was es mit dieser Abweichung von dem normalen Verhältnifs für eine Bewandnifs habe, sind bis jetzt nicht angestellt.

c) 50 CC. der vorigen (mit Kochsalz versetzten) Flüssigkeit gaben 1238 Mgrm. Chlorsilber = 505 Mgrm. Kochsalz, entsprechend 152 Mgrm. pro 15 CC.

d) 15 CC. Flüssigkeit, 7,5 CC. eines anderen Harns enthaltend, gaben 4,1 CC. Kochsalzcorrection = 132 Mgrm. Kochsalz = 1,76 Grm pro 100 CC. Harn.

e) 25 CC. derselben gaben 1055 Mgrm. Chlorsilber = 430 Mgrm. Kochsalz, entsprechend 129 Mgrm. pro 7,5 CC. oder 1,72 Grm. pro 100 CC. Harn.

Der oben zu 32,3 Mgrm. pro CC. angegebene Kochsalztiter der Quecksilberlösung berechnet sich nach der Bestimmung

$$\text{sub c) zu } \frac{152}{4,8} = 31,7,$$

$$\text{sub e) zu } \frac{129}{4,1} = 31,5,$$

also in beiden Bestimmungen sehr nahe unter einander und mit jenem übereinstimmend.

Zusammensetzung des Harns bei verschiedenem Futter.

Aufser Hippursäure, Harnstoff, Kochsalz und der Gesammtmenge des Stickstoffs sind bei unseren Versuchen regelmäfsig auch der Gehalt an Trockensubstanz (durch Eindampfen im Liebig'schen Trockenapparat unter Anwendung eines Stromes von trockenem Wasserstoffgas), der Aschengehalt und der Kohlensäuregehalt der Asche bestimmt. Daneben haben wir uns durch häufig wiederholte Untersuchungen überzeugt, dafs die *freie Kohlensäure* des Rinderharns so gut wie absolut genau mit der *Kohlensäure der Harnasche nach Abzug einer der gefundenen Menge Hippursäure äquivalenten Menge* (für je 179 Gew.-Thle. = 1 Aeq. Hippursäure je 22 Gew.-Thle. = 1 Aeq. Kohlensäure) übereinstimmt, und aufserdem ermittelt, dafs der beim Eindampfen im Wasserstoffstrome hinterbleibende Trockenrückstand keine Bicarbonate mehr, sondern nur einfach-kohlensaure Salze enthält. Auf Grund der angestellten Analysen und erwähnten Beobachtungen sind die in der

beigehefteten Tabelle verzeichneten, in Bezug auf Harnstoff, Hippursäure und Stickstoff mit denen der früheren Tabelle identischen Zahlen berechnet. Es ist dabei zu bemerken, dafs die zum Theil sogar negativen, aber auch sonst auffallenden, mit einem * bezeichneten Werthe in der Spalte „sonstige organische Stoffe" in den Harnstoffbestimmungen *ohne Eisenzusatz* ihre Erklärung finden und vorzugsweise aus dem Grunde mit aufgeführt sind, weil sie auf das Schlagendste die Unentbehrlichkeit der Behandlung des Harns mit Eisensalzen darthun.

Die Versuchsthiere waren 5- bis 6jährige castrirte Ochsen, welche während der ganzen Zeit auf dem Stalle gehalten wurden. Die Ochsen Nr. I und Nr. Ia hatten ein Lebensgewicht von 1000 bis 1200 Pfd., der Ochse Nro. II von 1100 bis 1300 Pfd. Zollgewicht.

(Hierher gehört die beigeheftete Tabelle.)

Die, wie man sieht, theilweise sehr erheblichen Unterschiede in der Zusammensetzung des Harns bei verschiedenem Futter gewinnen erst ihre eigentliche Bedeutung, wenn man das Gewicht der täglichen Harnentleerungen mit in Betracht zieht. Aber auch ohne diese treten schon manche bemerkenswerthe Beziehungen hervor, von denen wir auf die folgenden besonders aufmerksam machen wollen.

1) Der an Hippursäure reichste Harn — mit 2,1 bis 2,7 pC. — ist bei der Fütterung von *Cerealienstroh* (Haferstroh und Weizenstroh) mit geringem Zusatz von stickstoffreichem Bohnenschrot erhalten; Fütterung mit Stroh und Heu von *Leguminosen*, (Kleeheu und Bohnenstroh) hat eine Depression der Hippursäure auf 0,4 pC. und darunter zur Folge gehabt; Heu von *eigentlichen Gramineen* (Wiesenheu) steht mit 1,2 bis 1,4 pC. Hippursäuregehalt des Harns etwa in der Mitte zwischen jenen beiden.

2) Aufser der Art des Futters, welches die Grundlage der Tagesration bildet (Cerealienstroh, Kleeheu, Mischung von beiden u. s. w.), übt aber auch der demselben gegebene Zusatz von leicht verdaulichen Substanzen (Bohnenschrot, Stärke, Zucker, Oel) einen Einflufs auf die Bildung der Hippursäure aus : sie tritt nach den Versuchen mit gemischtem Futter vom 8. bis 10. Mai im Allgemeinen um so mehr zurück, dagegen der Harnstoff um so mehr hervor, je reichlicher dieser Zusatz bemessen wird.

3) Der Gehalt des Harns an Bicarbonaten ist von dem Gehalt des Futters an kohlensauren oder pflanzensauren Salzen abhängig. Die beim *Einäschern in der Muffel* gewonnene Asche enthielt für je 100 Gew.-Thle. wasserfreier Futterstoffe :

1) Kleeheu	2,4	Gew.-Thle. Kohlensäure
2) Bohnenstroh . . .	1,6	„ „ „
3) Wiesenheu . . .	1,1	„ „ „
4) Haferstroh . . .	0,2	„ „ „
5) Weizenstroh . . .	0,0	„ „ „
6) Bohnenschrot . .	0,0	„ „ „

In Uebereinstimmung damit wurde bei Kleeheufutter der gröfste Kohlensäuregehalt des Harns von 1,6 bis 1,8 pC., bei Fütterung mit Weizenstroh und Bohnenschrot dagegen sein gänzliches Verschwinden beobachtet. Die Abweichungen in den dazwischen liegenden Fällen gleichen sich theilweise durch Verschiedenheiten der täglichen Harnmengen aus, theils mufs dabei berücksichtigt werden, dafs mit der Einäscherung kieselsäurereicher Substanzen stets ein Kohlensäureverlust verbunden ist.

Der kohlensäurefreie Harn bei Weizenstrohfutter reagirte *sauer*, während alle übrigen Harnsorten eine alkalische Reaction hatten. Ob eine solche abnorme Beschaffenheit des Harns längere Zeit anhalten kann, ohne dafs pathologische Erscheinungen eintreten, müssen wir nach unseren Versuchen dahin gestellt sein lassen, da die betreffende Fütterung nicht

länger als 14 Tage fortgesetzt wurde. Nach einer Mittheilung von Kraut (Journ. f. Landwirthsch. 1858, Heft IX; Chem. Centralbl. 1858, 831) beobachtete Uelsmann auffallender Weise bei auf der Weide ernährten Kühen der Eldenaer Gutswirthschaft drei Wochen hindurch einen kohlensäurefreien und sauer reagirenden Harn. — Wir haben das vollständige Verschwinden der Kohlensäure und die begleitende saure Reaction des Harns bei Fütterung von Weizenstroh durch einen Controlversuch bestätigt und gefunden, dafs ein Zusatz zu der Strohration von 75 Grm. essigsaurem Kali die Kohlensäure und damit die alkalische Reaction des Harns wieder zum Vorschein brachte.

(Mai 1862.)

Vorläufige Untersuchungen über das Thallium;

von *W. Crookes* *).

(Auszug aus einer vor der Royal Society zu London am 19. Juni 1862 gelesenen Abhandlung.)

Das Vorkommen einer grünen Linie in dem Spectrum einiger Selen-Rückstände, welche ich auf einen Tellurgehalt untersuchte, gab mir zuerst Veranlassung, die Anwesenheit eines neuen Metalls zu vermuthen. Im März 1861 **) kündigte ich in bestimmter Weise an, dafs die Substanz, welcher

*) Chemical News VI, 1 (v. 5. Juli 1862).

**) Philosophical Magazine [4] XXI, 301 und Chemical News III, 194 (v. 30. März 1861).

die grüne Spectrallinie angehört, gewifs ein neues Element sei. Der Aufsatz, in welchem ich diefs that, enthielt eine hinreichende Anzahl Reactionen dieser Substanz, um mich in den Stand zu setzen, auf chemischem Wege so gut als auf optischem den Beweis zu führen, dafs ich mit einem, scharf bestimmte Eigenschaften besitzenden Elemente zu thun hatte. Ich setzte die Untersuchung fort und konnte in dem folgenden Mai *) weitere Nachricht über diese Substanz geben, für welche ich die Bezeichnung *Thallium* (mit dem Zeichen Tl) vorschlug. In diesem Aufsatz gab ich auch die Localitäten und die Beschreibung verschiedener Mineralien, in welchen ich das neue Element gefunden hatte, und beschrieb auch ein Verfahren, es daraus im reinen Zustande darzustellen. In Betracht, dafs ich die Entdeckung durch diese Aufsätze, welche in der Mehrzahl der chemischen Zeitschriften in Europa wiedergegeben wurden, genugsam angekündigt hatte, richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die Auffindung einer Quelle von Thallium, welche mir die Darstellung dieses Körpers in gröfserem Mafsstabe erlaube; meine Versuche waren bis dahin auf die Bearbeitung einiger mineralogischer Handstücke beschränkt, für welche ich nur schwierig die Herkunft ermitteln konnte, und die ganze Menge Thallium, die ich bis dahin erhalten hatte, betrug nicht mehr als drei Grains.

Etwas später war Herr Thornthwaite so gefällig, mich mit einer beträchtlichen Quantität rohen Schwefels zu versehen, welcher aus spanischen kupferhaltigen Kiesen destillirt war. Ich fand hierin einen Thalliumgehalt von 1 bis 2 Grains auf das Pfund, und bis vor einigen Monaten habe ich mit dem neuen Element gearbeitet, das aus diesem Rohmaterial dargestellt war. Ich habe indessen in neuerer Zeit ein

*) Chemical News III, 303 (v. 18. Mai 1861).

thalliumhaltiges Erz aufgefunden, das in England bearbeitet wird und aus welchem ich das neue Metall in gröfseren Quantitäten darzustellen hoffe.

Folgendes Verfahren zur Darstellung des neuen Elementes aus Schwefel oder Kiesen fand ich am Vortheilhaftesten :

Das Erz wird fein gepulvert und möglichst vollständig in starker Salzsäure unter zeitweisem Zusatz von Salpetersäure gelöst, bis sich Nichts mehr weiter auflöst; dann wird mit Wasser verdünnt und filtrirt. Es wird zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure eingedampft, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und unter Beachtung, dafs die Lösung nicht zur Trockne kommen oder auch nur taigig werden darf. Es wird dann mit Wasser verdünnt und etwas erwärmt, damit man sicher sei, dafs Alles Lösliche sich wirklich in Lösung befinde. Es wird filtrirt; bei Anwesenheit von Blei bleibt der gröfste Theil desselben in Form von unlöslichem schwefelsaurem Salz auf dem Filter. Das Filtrat wird stark verdünnt, und eine Lösung von kohlensaurem Natron zugesetzt, bis die Reaction eine deutlich alkalische ist; dann wird ein Ueberschufs von Cyankaliumlösung (welche frei von Schwefelkalium sein mufs) zugefügt. Es wird eine Zeit lang mäfsig erhitzt und dann filtrirt. Der Niederschlag enthält alles Blei und Wismuth, das etwa anwesend ist, in der Form von kohlensauren Salzen, während das Thallium in Lösung ist. Ein nun in die Flüssigkeit geleiteter Strom von Schwefelwasserstoffgas fällt alles Thallium aus, während Kupfer, Antimon, Zinn und Arsen gelöst bleiben. Wenn Cadmium und Quecksilber anwesend sind, so gehen sie mit dem Thallium in den Niederschlag. Das erstere Metall kann leicht mittelst warmer verdünnter Schwefelsäure ausgezogen werden, welche auf Schwefelthallium kaum lösend einwirkt, während dieses wiederum von dem Schwefelquecksilber durch Kochen in mäfsig verdünnter Salpetersäure getrennt

werden kann, in welchem das Schwefelquecksilber unlöslich ist. Diese beiden Metalle finden sich jedoch nur selten in den von mir untersuchten thalliumhaltigen Erzen. Die salpetersaure Lösung wird nun zur Trockne eingedampft, der Rückstand in heifser verdünnter Schwefelsäure gelöst und in diese Lösung ein Stück reinen metallischen Zinks gebracht; das Thallium wird sofort in Form eines tiefbraunen Pulvers ausgefällt, welches sich bald zu einem schweren schwarzen körnigen Niederschlag umwandelt. In cohärenter Form läfst sich das Metall durch Schmelzen in Wasserstoffgas erhalten.

Das hier beschriebene Verfahren gilt für den Fall, dafs alle genannten Metalle anwesend sind. In den meisten Fällen ist es beträchtlicher Abkürzung fähig, da die Erze selten so complicirte Zusammensetzung besitzen. Wenn die Beschaffung von vollkommen reinem Zink für die Reduction des Metalls aus dem schwefelsauren Salz Schwierigkeiten unterliegt, so kann die Reduction auch in der Art bewirkt werden, dafs man, unter Anwendung von Platinpolen, einen schwachen electrischen Strom durch die Flüssigkeit gehen läfst; das Metall wird dann als Regulus oder schwammig ausgefällt, je nach der Stärke des Stroms. Versuche, das Metall aus dem Oxyd mittelst Wasserstoff zu reduciren, waren nicht sehr erfolgreich; der Gasstrom reifst das flüchtige Oxyd mit sich von dem erhitzten Theile der Röhre weg, bevor vollständige Reduction stattgefunden hat. Es ist jedoch, wie ich gegen das Ende dieser Versuche fand, wahrscheinlich, dafs bei Anwendung einer im Verhältnifs zu der Menge Substanz längeren Röhre, die in ihrer ganzen Länge stark erhitzt ist, sich auf diese Art doch gute Resultate erhalten lassen mögen; denn das Metall ist beträchtlich weniger flüchtig als das Oxyd.

In einigen Fällen, wenn nur sehr geringe Spuren von

Thallium grofse Quantitäten anderer Metalle begleiten, kann es rathsam sein, alle die oben-beschriebenen Operationen oder einige derselben zu wiederholen, um dieses Element von fremden Metallen, die bei einmaliger Ausführung jener Operationen noch nicht vollständig beseitigt waren, rein zu erhalten.

Ich gehe nun über zu der Beschreibung des Thalliums und seiner chemischen Reactionen.

Das *Thallium* ist im reinen Zustand ein schweres Metall, welches bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem Blei hat. Sein specifisches Gewicht ist jedoch höher, etwa = 12. Die frisch geschabte Oberfläche zeigt beträchtlichen Metallglanz, ohne dafs die Farbe so bläulich ist wie bei dem Blei; eine solche Oberfläche verliert den Glanz rascher, als diefs bei dem Blei der Fall ist. Das Thallium ist sehr weich, läfst sich leicht mit einem Messer schneiden und nimmt von dem Nagel Eindrücke an; es läfst sich auch aushämmern und zu Draht ziehen, zeigt aber in dieser Form nicht grofse Festigkeit. Es färbt leicht auf Papier ab. Der Schmelzpunkt liegt unter der Rothglühhitze, und bei einiger Sorgfalt lassen sich verschiedene Stücke zu Einem Klumpen zusammenschmelzen. Doch findet bei dieser Operation im Allgemeinen Verlust statt, in Folge der raschen Oxydation des Metalls. Das Thallium selbst scheint unterhalb der Rothglühhitze nicht bemerklich flüchtig zu sein. Ich habe bis jetzt noch keine Versuche zum speciellen Zweck der Bestimmung des Atomgewichtes gemacht, welches indessen, nach zwei Ermittelungen des Schwefelgehaltes im Schwefelthallium, ein sehr hohes zu sein scheint; doch stimmen die hierbei erhaltenen Zahlenresultate nicht genug unter sich überein, um mich mehr hierüber aussprechen zu lassen, als dafs das Atomgewicht gröfser als 100 zu sein scheint. Ich darf anführen,

dafs ich das neue Element im reinen metallischen Zustand bereits im Januar dargestellt und mehreren Freunden gezeigt habe *), und dafs ich damals schon eine Beschreibung desselben veröffentlicht hätte, wenn nicht die oben besprochenen Umstände mich davon abgehalten hätten. Das Thallium löst sich in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure; die erstere Säure greift es mit grofser Energie und unter Entwickelung rother Dämpfe an.

Oxyde des Thalliums. — Das Thallium bildet zwei, wahrscheinlich selbst drei Oxyde. Eines derselben besitzt basische Eigenschaften, und dieses werde ich Thalliumoxyd nennen; ein anderes sauerstoffreicheres besitzt saure Eigenschaften und mag defshalb als Thalliumsäure bezeichnet werden. Wahrscheinlich existirt noch eine dritte Oxydationsstufe, ein Suboxyd, welches die ersten Portionen der bei Einwirkung von Zink auf Thalliumlösungen sich bildenden Ausscheidung ausmacht; bei dieser Einwirkung färbt sich zuerst die Lösung dunkel und ein tief braunes Pulver scheidet sich aus, das bei längerer Berührung mit Zink zu einem dichten schwarzen Niederschlag wird.

Wenn man die salpetersaure Lösung im Wasserbade behutsam eindampft, ohne sie jedoch zur Trockne zu bringen, so entsteht beim Abkühlen eine Masse zerfliefslicher Krystalle, welche auf Zusatz von Wasser unter Ausscheidung eines weifsen oder blafsgelben Niederschlages zersetzt werden, der ein basisches salpetersaures Salz zu sein scheint; die über diesem Niederschlag stehende saure Lösung enthält salpetersaures Thallium. Wird die Flüssigkeit ganz zur Trockne eingedampft und der Rückstand während einiger Zeit bei 100° C. erhalten, so geht die Salpetersäure weg und es bleibt Thalliumsäure zurück.

---

*) Vgl. Chemical News V, 349 u. 350.

Thalliumsäure. — Diese Säure ist löslich in Wasser und kann aus der wässerigen Lösung in krystallinischer Form erhalten werden. Sie bildet dann Krystalle, welche luftbeständig sind und auf Reagenspapier sauer reagiren. Die thalliumsauren Salze der Alkalien sind gleichfalls löslich in Wasser; sie lassen sich darstellen durch Lösung der Säure in dem Alkali oder durch Schmelzen des Thalliums oder seines Oxyds mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali. Das von mir zuerst veröffentlichte Verfahren zur Ausziehung des Thalliums war darauf gegründet, dafs sich in dieser Weise ein in Wasser lösliches thalliumsaures Alkalisalz bilden läfst. Die Thalliumsäure entsteht auch in wässeriger Lösung bei Zusatz von übermangansaurem Kali zu einem löslichen Thalliumoxydsalz.

Chlorthallium. — Bei dem Ueberleiten eines Stromes von trockenem Chlorgas über gefälltes Thallium bei mäfsiger Hitze verbinden sich beide Substanzen unter Bildung eines flüchtigen Chlorides, welches sich in dem kälteren Theile der Röhre in Form eines blafsgelben krystallinischen Pulvers absetzt, das theilweise zu einem krystallinischen Klumpen zusammenschmilzt. In Wasser löst sich dieses Product nur theilweise, unter Hinterlassung eines weifsen unlöslichen Rückstandes. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der trüben Lösung wird diese sofort klar. Bei dem Abdampfen dieser Lösung auf dem Wasserbad werden weifse Krystalle ausgeschieden. Wenn man die salpetersaure Lösung von Thallium oder Schwefelthallium mit überschüssiger Salzsäure eindampft, dann noch mehr Salzsäure zusetzt und das Eindampfen wiederholt bis der Rückstand Syrupconsistenz angenommen hat, so erhält man ein Product, das anscheinend durch Wasser, unter Bildung eines weifsen Niederschlags, zersetzt wird. Letzterer ist Thalliumchlorid; es ist in Wasser unlöslich oder

fast unlöslich, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich.

Schwefelthallium. — Bei dem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch die saure Lösung von Chlorthallium findet eine theilweise Ausscheidung eines röthlichbraunen Pulvers statt. Dieses scheint eine Verbindung von Chlorthallium mit Schwefelthallium zu sein, und das Metall wird aus seiner Lösung auf diese Art niemals vollständig ausgefällt. Das beste Verfahren, das Schwefelthallium darzustellen, besteht darin, es aus einer alkalischen Lösung mittelst Schwefelammonium auszufällen. Wenn nicht eine sehr grofse Menge Thallium in der Lösung enthalten ist, zeigt sich zunächst nur ein Dunkelfärben der Flüssigkeit; die eintretende braune Färbung wird rasch intensiver, namentlich bei mäfsigem Erwärmen, bis sich das Schwefelthallium in Form eines tief braunen schweren Niederschlags ausscheidet, der grofse Neigung zeigt sich am Boden des Gefäfses zu Klumpen zu vereinigen; die Bildung dieser Schwefelverbindung ist sehr characteristisch für das Thallium. Schwefelthallium ist unlöslich in einem Ueberschufs von Schwefelammonium, in Ammoniak und in Cyankalium. Dafs das Thallium aus Lösungen, welche einen Ueberschufs von Cyankalium enthalten, sich als Schwefelthallium vollständig ausfällen läfst, giebt ein sehr brauchbares Hülfsmittel ab, das Thallium von verschiedenen Metallen zu scheiden, mit denen es häufig zusammen vorkommt. Das Schwefelthallium löst sich nur schwierig in Salzsäure oder Schwefelsäure, aber leicht in Salpetersäure. Trocken ist es ein tief braunes, fast schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt und sich verflüchtigt. Im reinen Zustand ist es weder so schmelzbar noch so flüchtig wie Schwefel; aber wenn es mit einem Ueberschusse des letzteren Elementes gemischt ist, hat es grofse Schwierigkeiten es durch Sublimation von diesem zu scheiden.

Kohlensaures Thallium scheidet sich bei Zusatz eines kohlensauren Alkalisalzes zu der sauren Lösung des Chlorids aus. Es ist mäfsig löslich in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak, leicht löslich in Cyankalium. Dieses ist eine sehr bestimmte Reaction, welche das Thallium mit Schärfe von Blei und Wismuth zu scheiden gestattet.

Schwefelsaures Thallium. — Wird eine salzsaure oder salpetersaure Lösung von Thallium mit Schwefelsäure eingedampft, so entweicht die flüchtigere Säure und das schwefelsaure Salz bleibt zurück. Es ist löslich in Wasser.

Jodthallium wird bei vorsichtigem Zusatz von Jodkalium zu einer Thalliumlösung als ein gelblich-rothes Pulver ausgefällt. Es ist leicht löslich in einem Ueberschufs von Jodkalium, unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit.

Phosphorsaures Thallium bildet einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher in Mineralsäuren löslich, aber in Essigsäure nur wenig löslich ist.

Ferrocyanthallium ist weifs und unlöslich in Wasser.

Cyanthallium wird bei vorsichtigem Zusatz von Cyankalium zu einer Thalliumlösung als ein weifses oder hellbraunes Pulver niedergeschlagen. Es ist leicht löslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels.

Chromsaures Thallium ist ein blafsgelber Niederschlag; es löst sich in Säuren und wird bei Neutralisation derselben mit Ammoniak ausgefällt.

Keine Niederschläge bilden sich bei dem Versetzen einer Thalliumlösung mit Zinnchlorür, Oxalsäure, Pikrinsäure, schwefliger Säure oder schwefelsaurem Eisenoxydul.

Die meisten dieser Reactionen sind durch meine Freunde E. O. Brown und J. Spiller bestätigt worden, und ich spreche Denselben gern bei dieser Gelegenheit meinen Dank für die schätzbare Hülfe aus, welche sie mir leisteten. Die angeführten Reactionen sind hinreichend, um den chemischen

Beweis zu führen, dafs der hier in Betrachtung stehende Körper ein neues Element ist. Sein Verhalten im Spectralapparat giebt wohl die endgültigste Entscheidung bezüglich dieses Punktes ab. Wird eine kleine Menge der Schwefel- oder der Chlorverbindung, oder in der That irgend einer Verbindung des Thalliums in die Flamme des Spectroscops eingeführt, so läfst sie sofort eine einzelne grüne Linie erscheinen, welche vollkommen scharf und bestimmt auf schwarzem Grunde, in aufserordentlicher Reinheit und Intensität, fast so glänzend wie die Natriumlinie auftritt. Doch ist diese Erscheinung nicht länger dauernd. In Folge der grofsen Flüchtigkeit zeigt eine auf einmal in die Flamme gebrachte Portion die grüne Linie nur als eine glänzende, rasch vorübergehende Lichterscheinung, die nur einen Bruchtheil von einer Secunde dauert; wird aber die Thalliumverbindung allmälig in die Flamme gebracht, so zeigt sich die Linie während viel längerer Zeit. Auch wenn ein Stückchen metallisches Thallium in einem Platindraht-Oehr in die Flamme gebracht wird, wo das Platin und das Thallium zusammenschmelzen, giebt die Legirung die grüne Linie ziemlich dauernd, wenn auch natürlich schwächer.

Bei dem Arbeiten in kleinerem Mafsstab ist es nicht leicht, diese Verbindungen frei von Natron zu erhalten; ist diefs jedoch gelungen und wird eine mäfsige Menge Substanz auf einem Platindraht-Oehr in eine Flamme gehalten, so ist die grüne Färbung derselben höchst glänzend und dieselbe bewirkt ganz aufserordentliche Effecte in dem Aussehen der umgebenden Gegenstände. Wenn Thallium in gröfseren Mengen gewonnen werden könnte, würde dieses Mittel zur Hervorbringung eines intensiven und homogenen grünen Lichtes gewifs nützlicher Anwendungen fähig sein.

Die grüne Linie im Thalliumspectrum scheint von keiner anderen Linie oder Streifen in anderen Theilen des Spectrums

begleitet zu sein. Eine Flamme von genügend hoher Temperatur, dafs sie die orangefarbene Linie des Lithiums sichtbar macht, fügt der Einen Thalliumlinie keine andere hinzu; und bei Anwendung eines so stark vergröfsernden Fernrohrs, dafs die beiden Natriumlinien durch einen beträchtlichen Zwischenraum von einander getrennt sind, zeigt sich die Thalliumlinie noch als eine einfache. Ich glaube defshalb gerechtfertigt zu sein, wenn ich ausspreche, dafs unter allen bekannten Elementen das Thallium das einfachste Spectrum giebt. Theoretische Untersuchungen über die Ursache der Linien im Spectrum und über die Beziehungen derselben zu anderen constanten Eigenschaften eines Elementes dürften nun erleichtert sein, da wir jetzt ein Element kennen, welches nur Lichtschwingungen von Einem Grad der Brechbarkeit entstehen läfst. Die bemerkenswerthe Einfachheit des Thalliumspectrums steht in starkem Gegensatz zu den verwickelten Spectren, welche durch Quecksilber, Wismuth und Blei — die Metalle, mit welchen das Thallium in chemischer Beziehung am meisten Aehnlichkeit hat — hervorgebracht werden.

Die Lage der grünen Linie coïncidirt nicht mit der irgend einer schärferen Linie im Sonnenspectrum. Nach Kirchhoff's Theorie wäre somit anzunehmen, dafs Thallium nicht, oder wenigstens nicht in gröfserer Menge, in der Sonne anwesend sei. Unter der stärksten Vergröfserung meines Apparates scheint die grüne Thalliumlinie bezüglich der Brechbarkeit vollkommen identisch zu sein mit einer scharfen, gut bestimmten Linie im Baryumspectrum, welche Bunsen und Kirchhoff als Ba$_\delta$ bezeichnet haben. Mangel an Material hat mich bisher verhindert, die Distanzen zwischen der Thalliumlinie und den hauptsächlichsten Linien des Sonnenspectrums genau zu messen.

Diese grüne Linie ist ein äufserst empfindliches Erkennungsmittel für die Anwesenheit des Thalliums, und es läfst sich

mittelst desselben nachweisen, dafs das Thallium ein ziemlich weit verbreitetes Element ist. Verschiedene Proben rohen Schwefels, namentlich dunkel-aussehenden, enthielten es. In den meisten Fällen ist es nur nöthig, ein so grofses Stück Schwefel (doch nicht gröfser als eine Erbse), als das Platindraht-Oehr halten kann, anzuzünden, und, wenn der Schwefel fast ganz weggebrannt ist, ihn auszublasen und das noch Rückständige in die Flamme des Spectroscops zu bringen, wo das Thallium seine Anwesenheit dadurch anzeigt, dafs es in dem Gesichtsfeld die helle grüne Linie für einen Augenblick aufblitzen läfst. Wenn auch der gröfsere Theil des Thalliums sich in dem Rückstand noch findet, welcher bei dem Verbrennen des Ueberschusses des Schwefels in dieser Weise bleibt, so verflüchtigt sich doch auch etwas davon; und es ist somit, wenn eine Probe bei diesem Verfahren die Thalliumreaction nicht giebt, rathsam, einen möglichst grofsen Theil des Schwefels mittelst Schwefelkohlenstoff auszuziehen und den Rückstand spectralanalytisch zu prüfen.

Thallium ist in sehr vielen Erzen enthalten. Bei der Untersuchung einer sehr grofsen Sammlung kupferhaltiger Kiese aus verschiedenen Theilen der Erde fand ich es in mehr als Einem Achtel derselben. Es ist nicht auf eine besondere Localität beschränkt, und sein Vorkommen scheint auch nicht zu der Anwesenseit oder Abwesenheit von Arsen in dem Mineral in einer Beziehung zu stehen. Ich habe es jedoch nur selten in solchen Kiesen gefunden, welche frei von Kupfer waren. Es ist meistens nur nöthig, ein kleines Stück des Minerals zu pulvern und Etwas davon auf einem befeuchteten Platindraht in der Flamme zu erhitzen, damit die grüne Linie deutlich sichtbar auftrete.

Wird ein thalliumhaltiger Kies fein gepulvert und dann in einer Glasröhre unter möglichstem Abschlufs der Luft zum

Röthglühen erhitzt, so sublimirt Schwefelthallium zugleich mit etwas freiem Schwefel und kann in geeigneter Weise verdichtet werden. Dieses Sublimat giebt die Thalliumlinie in sehr glänzender Weise.

Ueber ein neues Metall, das Thallium;

von *A. Lamy**).

Als ich vor einigen Monaten mittelst Kirchhoff und Bunsen's spectralanalytischen Apparats eine Probe Selen untersuchte, welches mein Schwager, Herr F. Kuhlmann, aus dem Schlamme der Bleikammern, in welchen man durch Verbrennung von Schwefelkiesen Schwefelsäure bereitet, dargestellt hatte, bemerkte ich eine scharfe grüne Linie, welche mir bei keiner der von mir untersuchten zahlreichen unorganischen Substanzen von einfacher oder zusammengesetzter Natur vorgekommen war. Es war mir damals unbekannt, dafs ein englischer Chemiker, Herr W. Crookes, nicht allein dieselbe grüne Linie unter fast ganz ähnlichen Umständen entdeckt, sondern dafs er auch das neue Element, für welches diese grüne Linie im Spectrum characteristisch ist, bereits als *Thallium* bezeichnet hatte, von dem griechischen Worte θαλλός oder dem lateinischen Worte *thallus*, welches man oft gebraucht, um die Färbung einer jungen kräftigen Vegetation zu bezeichnen. Mit grofsem Scharfsinn hatte Herr Crookes bereits einige der Reactionen dieses Elementes

---

*) Compt. rend. LIV, 1255 (Sitzung der Pariser Academie vom 23. Juni 1862).

angegeben, das er als einen nicht metallischen Körper betrachtete, welcher vermuthlich der Gruppe des Schwefels angehöre; aber die kleine Menge Substanz, mit welcher er arbeitete, hatte ihm nicht erlaubt, dieses Element zu isoliren und seine wahre Natur zu erkennen.

Ich habe meinerseits versucht, den neuen Körper zu isoliren, indem ich ihn in dem Schlamme der Bleikammern aufsuchte, aus welchem das Selen gewonnen war, das im Spectroscop die characteristische grüne Linie gegeben hatte. Diese Linie diente natürlich als Führer bei meinen Untersuchungen, und ich kam zu der Darstellung ganz bestimmter krystallisirter Verbindungen, aus welchen ich das Thallium selbst (das erste Mal mit Beihülfe der electrischen Batterie) abscheiden konnte.

Eigenschaften des Thalliums. — Das Thallium zeigt alle Eigenschaften eines wahren Metalls, und in den meisten seiner physikalischen Eigenschaften steht es dem Blei sehr nahe. Etwas weniger weifs als das Silber zeigt es auf frischer Schnittfläche lebhaften Metallglanz. An einem harten Körper gerieben scheint es gelblich zu sein, aber diese Färbung beruht ohne Zweifel auf Oxydation, denn das durch eine electrische Batterie eben aus einer wässerigen Lösung ausgeschiedene oder in einem Strom von Wasserstoff geschmolzene Metall ist weifs mit einem Stich ins Bläulich-Graue, der an Aluminium erinnert.

Das Thallium ist sehr weich, sehr hämmerbar; es läfst sich mit dem Nagel ritzen und leicht mit dem Messer schneiden. Es färbt auf Papier ab, unter Zurücklassung einer gelben Spur. Sein specifisches Gewicht (11,9) ist etwas gröfser als das des Blei's. Es schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. Endlich hat das Thallium eine grofse Neigung zu krystallisiren, denn die durch Schmelzen daraus dargestellten Barren lassen bei dem Biegen ein

Geräusch, wie das s. g. Geschrei des Zinns, hören. Aber die für das Thallium vorzugsweise wesentliche physikalische Eigenschaft, diejenige welche nach Kirchhoff und Bunsen's schönen Untersuchungen für das metallische Element characteristisch ist, und die, welche zu seiner Entdeckung geführt hat, ist das Vermögen, einer nicht leuchtenden Gasflamme eine sehr reiche grüne Färbung mitzutheilen, und in dem Spectrum dieser Flamme eine einzige grüne Linie zu zeigen, welche so vereinzelt auftritt und so scharf ist, wie die gelbe Natriumlinie oder die rothe Lithiumlinie. Auf der mikrometrischen Theilung meines Spectroscops, wo die Natriumlinie beim Theilstrich 100 steht, steht diese Thalliumlinie beim Theilstrich 120,5. Das kleinste Stückchen Thallium oder eines seiner Salze läfst diese grüne Linie mit solchem Glanze auftreten, dafs sie weifs erscheint. Ein Fünfzig-Milliontel Gramm kann nach meinen Schätzungen noch in einer Verbindung wahrgenommen werden.

Das Thallium läuft an der Luft rasch an, indem es sich mit einer dünnen Oxydschichte überzieht, welche das übrige Metall vor Veränderung bewahrt. Dieses Oxyd ist löslich, deutlich alkalisch, und schmeckt und riecht dem Kali ähnlich. Nach dieser Eigenschaft, wie nach dem optischen Character, nähert sich das Thallium den Alkalimetallen.

Das Thallium wird durch Chlor angegriffen, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei einer 200° übersteigenden. Dann schmilzt das Metall und erglüht es bei der Einwirkung des Chlorgases, während sich eine gelbliche Flüssigkeit bildet, die bei dem Erkalten zu einer etwas blasseren Masse erstarrt.

Jod, Brom, Schwefel, Phosphor können sich gleichfalls mit dem Thallium vereinigen.

Frisch dargestellt behält das Thallium unter Wasser seinen Metallglanz. Es scheint diese Flüssigkeit auch bei dem Sieden

derselben nicht zu zersetzen, wohl aber bei Mitwirkung einer Säure, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt.

Unter den Säuren sind Schwefelsäure und Salpetersäure diejenigen, welche das Thallium am leichtesten angreifen, namentlich beim Erwärmen. Salzsäure löst es selbst beim Sieden nur sehr schwierig auf. Unter diesen Umständen bilden sich weifse lösliche Salze, das Sulfat und das Nitrat, welche mit Leichtigkeit krystallisiren, und ein wenig lösliches, jedoch gleichfalls krystallisirbares, Chlorid.

Das durch directe Einwirkung des Chlors auf Thallium oder durch Behandlung des Metalls mit Königswasser entstandene Chlorid scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in prächtigen gelben Blättchen ab, welche dem rhomboëdrischen System anzugehören scheinen.

Durch Zink wird das Thallium aus den Lösungen seines Sulfats und Nitrats ausgefällt, und zwar scheidet es sich in glänzenden Krystallblättchen ab.

Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle geben mit den Lösungen dieser Thalliumsalze einen weifsen Niederschlag von Chlorthallium, der dem Chlorsilber gleicht, aber in Wasser etwas löslich ist, übrigens sich in Ammoniak nur sehr wenig löst und am Lichte nicht verändert.

Schwefelwasserstoff wirkt auf die reinen Thalliumlösungen, wenn sie neutral oder sauer sind, nicht ein; aber wenn sie alkalisch sind, so entsteht durch Schwefelwasserstoff ein voluminöser schwarzer Niederschlag von Schwefelthallium, welcher sich leicht unten in den Gefäfsen absetzt und in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Das Thalliumoxyd wird aus seinen Verbindungen mit Schwefelsäure und Salpetersäure durch Kali, Natron und Ammoniak nicht verdrängt.

Vorkommen und Gewinnung des Thalliums. — Das Thallium kann nicht als sehr selten in der Natur vorkommend

betrachtet werden. Es findet sich in mehreren Arten Schwefelkies, welche man jetzt in beträchtlichen Massen, hauptsächlich für die Fabrikation der Schwefelsäure, ausbeutet. Ich nenne namentlich die belgischen Schwefelkiese von Theux, von Namur und von Philippeville. Ich habe es auch in mineralogischen Handstücken von Nantes und aus Bolivia in Amerika gefunden.

Man könnte allerdings das Thallium aus diesen Schwefelkiesen ausziehen; aber es ist viel einfacher, es aus den Absätzen in den Bleikammern darzustellen, wo es sich bei der Fabrikation der Schwefelsäure in verhältnifsmäfsig beträchtlichen Mengen anhäuft. Aus diesen thalliumhaltigen Absätzen habe ich, nach einem in meiner ausführlichen Abhandlung zu beschreibenden Verfahren, die Chlorverbindungen des Thalliums dargestellt, welche der Ausgangspunkt meiner Untersuchung des neuen Metalls und der Verbindungen desselben gewesen sind.

Was das Metall selbst betrifft, so kann man es aus einem seiner Salze durch die zersetzende Wirkung des electrischen Stroms, oder durch Ausfällen mittelst Zink, oder durch Reduction mittelst Kohle bei erhöhter Temperatur abscheiden. Man kann es auch von dem Chlor, mit welchem es zu Chlorverbindungen vereinigt ist, mittelst Kalium oder Natrium unter Mitwirkung von Hitze trennen; in dem letzteren Fall ist die Einwirkung eine sehr lebhafte. — Das Thallium, welches ich in einem kleinen, 14 Grm. schweren Barren der Pariser Academie vorgelegt habe, ist ganz mittelst einer, aus einigen Bunsen'schen Elementen bestehenden electrischen Batterie isolirt worden, erst aus den von mir ursprünglich erhaltenen Chlorverbindungen und dann aus krystallisirtem Sulfat, welches direct durch Auflösen dieses Thalliums in reiner Schwefelsäure gebildet worden war.

Ich weifs wohl, dafs ich noch nicht eine vollständige Arbeit über das Thallium vorlege; in einer späteren Mittheilung werde ich einige der noch gelassenen Lücken auszufüllen suchen.

Bildung des Acetylens durch Kohlenstoffcalcium.

Bei sehr hoher Temperatur kann aus der von Caron dargestellten Legirung von Zink und Calcium in Berührung mit Kohle ein Kohlenstoffcalcium hervorgebracht werden, dessen Bildungsweise und Beschaffenheit demnächst mitgetheilt werden sollen. Diese Verbindung hat die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Wasser in Kalkhydrat und Acetylengas, C^4H^2, zu zersetzen, denselben Kohlenwasserstoff, der zuerst von Davy entdeckt und in neuester Zeit von Berthelot sowohl durch Zersetzung verschiedener organischer Stoffe bei Glühhitze, als auch direct aus Kohle und Wasserstoffgas unter dem Einflufs des electrischen Flammenbogens hervorgebracht worden ist. Das vermittelst des Kohlenstoffcalciums gebildete Gas ist zwar noch nicht analysirt, es ist aber characterisirt durch die drei unterscheidenden Eigenschaften des Acetylens, nämlich mit einer hellleuchtenden, rufsenden Flamme zu verbrennen, mit Chlorgas schon im zerstreuten Licht mit Feuererscheinung und unter Abscheidung von Kohle zu explodiren, und aus einer ammoniakalischen Silberlösung die beim Erhitzen so gewaltsam explodirende Verbindung zu fällen.

W.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von *L. Carius*, a. o. Prof. in Heidelberg.

---

14. Ueber die dem Glycerin entsprechenden Sulfhydrate;

von *L. Carius.*

In einer vorläufigen Mittheilung*) über das Mono- und Di-Sulfhydrat des Glycerins habe ich einige Voraussetzungen gemacht, besonders über das Verhältnifs des durch doppelte Umlegung mit Salzen in Oxysulfoalkoholen vertretbaren Wasserstoffes und ihrem Schwefelgehalte, und ferner über Zusammensetzung und Basicität der durch Oxydation von Sulfoalkoholen entstehenden Säuren.

Die Richtigkeit dieser Voraussetzungen ist durch eine ausführliche Untersuchung der Sulfhydrate des Glycerins fast vollständig dargethan.

Die Darstellung der genannten Sulfhydrate :

$$\begin{matrix}O_2\\ S\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}, \qquad \begin{matrix}O\\ S_2\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}, \qquad S_3\Big\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}$$

geschieht durch Umsetzung des Mono-, Di- und Tri-Chlorhydrins mit Kaliumsulfhydrat, wie diefs für die beiden ersten Sulfhydrate schon früher angedeutet wurde. Die Darstellung derselben in vollkommen reinem Zustande ist aber mit Schwierigkeiten verbunden, die mir früher unbekannt waren. Diese bestehen hauptsächlich in der leichten Zerlegbarkeit der Sulfhydrate in höherer Temperatur und ferner in der nothwendigen Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Kaliumsulfhydrat.

---

*) Diese Annalen CXXII, 71.

Die Reactionen finden zunächst immer nach folgenden Gleichungen statt :

$$\begin{matrix}\Theta_2 \\ Cl\end{matrix}\Big|\begin{matrix}C_3H_5 \\ H_2\end{matrix} + \left(S\Big|\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right)_2 = \begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}\Big|\begin{matrix}C_3H_5 \\ H_2K\end{matrix} + ClK + SH_2$$

$$\begin{matrix}\Theta \\ Cl_2\end{matrix}\Big|\begin{matrix}C_3H_5 \\ H\end{matrix} + \left(S\Big|\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right)_4 = \begin{matrix}\Theta \\ S_2\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}C_3H_5 \\ HK_2\end{matrix} + (ClK)_2 + (SH_2)_2$$

$$Cl_3C_3H_5 + \left(S\Big|\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right)_6 = S_3\Big|\begin{matrix}C_3H_5 \\ K_3\end{matrix} + (ClK)_3 + (SH_2)_3.$$

Wendet man daher weniger Kaliumsulfhydrat an, als diesen Gleichungen entspricht, so bleibt zunächst ein Theil des Chlorides unzerlegt, und läfst sich nur sehr schwierig von dem Sulfhydrate trennen, ohne dafs letzteres verändert würde. Aber dieses unveränderte Chlorid scheint auch bei längerem Erwärmen der alkoholischen Lösung auf die Kaliumverbindung des Sulfhydrates einzuwirken, indem sich nämlich in solchen Fällen ähnliche Körper bilden, wie sie durch Erhitzen der Sulfhydrate für sich entstehen. Diese Körper, von denen einige untersucht wurden, bilden sich endlich auch, wenn das Kaliumsulfhydrat Einfach- oder auch Zweifach-Schwefelkalium beigemengt enthält.

Glycerinmonosulfhydrat, $\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}C_3H_5 \\ H_3\end{matrix}$. — 1 Mol. Monochlorhydrin*) wird mit der Lösung von 2 Mol. Kaliumsulfhydrat in

---

*) Nach der Methode von Berthelot dargestellt; es destillirte zwischen 225-230°. Monochlorhydrin bildet sich auf keine Weise bei Einwirkung von Chlorschwefel auf Glycerin, sondern dabei entsteht stets nur Dichlorhydrin und neben diesem in kleiner Menge eine schwefelhaltige Flüssigkeit, die bei der Destillation des Productes zurückbleibt und bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Acroleïn zersetzt wird; sie ist in Aether und Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und von schwachem Geruch; sie läfst sich aus dem Gemisch mit Dichlorhydrin durch Aether abscheiden, jedoch nicht eher, als bis der gröfste Theil desselben abdestillirt ist, wobei sie so stark gefärbt wird, dafs eine Analyse kein genaues Resultat versprach; die Substanz ist ohne Zweifel ein Aether der schwefligen Säure und des Glycerins. Diese Substanz entsteht nicht, wenn ein grofser Ueberschufs von Halb-

dem doppelten Gewichte Alkohol im Wasserbade zum Sieden erhitzt, und darin etwa eine halbe Stunde erhalten, nach welcher Zeit die Reaction und damit die Ausscheidung von Chlorkalium und Entwickelung von Schwefelwasserstoff beendigt ist. Man fügt nun in geringem Ueberschusse concentrirte Salzsäure hinzu, filtrirt vom Chlorkalium ab und wascht dieses mit Weingeist aus; die abfiltrirten Flüssigkeiten werden bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur verdampft, bis fast aller Alkohol entfernt ist, das dabei in zähflüssigen Tropfen abgeschiedene Sulfhydrat mit kaltem Wasser gewaschen, was zur vollständigen Entfernung des Chlorkaliums sehr sorgfältig geschehen mufs, und endlich unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet. Glycerinmonosulfhydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur noch zähflüssiger als Glycerin und wird bei gelindem Erwärmen nur wenig dünnflüssiger; es ist farblos, wenn das angewandte Monochlorhydrin farblos war, und besitzt einen eigenthümlichen, in der Wärme sehr unangenehmen Geruch. Das spec. Gew. beträgt bei 14,4 1,295*).

---

chlorschwefel angewandt wurde, in welchem Falle auch bei längerem Erhitzen Trichlorhydrin entsteht. — Zur Darstellung von Trichlorhydrin habe ich es sehr vortheilhaft gefunden, gleiche Anzahl Mol. Dichlorhydrin und Phosphorsuperchlorid miteinander zu destilliren; die einzigen Producte sind dabei Phosphoroxychlorid, Trichlorhydrin und Chlorwasserstoff. Reines Trichlorhydrin destillirt constant bei etwa 158°.

*) Die Bestimmung des spec. Gew. wird durch die grofse Zähflüssigkeit sehr erschwert und ist in einem enghalsigen Gefäfse nicht ausführbar; ich habe daher das Sulfhydrat in eine genau graduirte, 5 MM. weite Röhre mit der Vorsicht eintropfen lassen, dafs die Wände nicht beschmutzt wurden und die Temperatur sich nicht stark veränderte. Nach geschehener Gewichtsbestimmung wurde das Rohr in ein Wasserbad eingesenkt und das Volum mit dem Fernrohr abgelesen, wobei angenommen werden mufste, dafs der Meniscus des Sulfhydrates dem umgekehrten des Quecksilbers gleich sei.

Das Monosulfhydrat löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, selbst in verdünnterem, aber nur wenig in Wasser und gar nicht in Aether, der es aus der alkoholischen Lösung abscheidet. Es löst sich leicht in wässeriger Kalihydrat- oder Kaliumsulfhydratlösung, eine bestimmte Kaliumverbindung in fester Form zu erhalten gelang indessen nicht; Kohlensäure scheidet es aus der Lösung in Kalihydrat wieder aus.

Die Analyse des Sulfhydrates gab folgende Resultate :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,3125 Grm. Substanz 0,3810 Kohlensäure und 0,2110 Wasser erhalten, durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr aus 0,3564 Substanz 0,7626 und aus 0,2485 Substanz 0,5333 schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden			Berechnet nach d. Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_2\\ S\end{matrix}\right\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}$
	Vers. 1	Vers. 2	Mittel	
Kohlenstoff	33,24	—	33,24	33,34
Wasserstoff	7,50	—	7,50	7,41
Schwefel	29,89	29,47	29,48	29,63
Sauerstoff	—	—	—	29,62
				100,00

In dem Glycerinmonosulfhydrat läfst sich durch doppelte Umlegung mit den Salzen der s. g. schweren Metalle direct 1 At. H ersetzen. Diese Verbindungen entstehen als käsige Niederschläge durch Zusatz der Lösung des Metallchlorides oder Salzes zu der Lösung des Sulfhydrates in verdünntem Alkohol. Die Verbindungen von Zink, Eisen (wie im Chlorür), Kupfer (wie im Chlorid), Quecksilber (wie im Chlorid) und Silber wurden so dargestellt, und die Kupferverbindung auch in alkalischer Lösung, wobei die Fällung mit einer mit Glycerin und überschüssigem Kalihydrat versetzten Kupferchloridlösung geschah. In allen diesen Fällen wurde nur 1 At. H. des Sulfhydrates durch Metall ersetzt. Wenn die Fällung der Metallverbindung durch ein Chlorid geschah, so enthält dieselbe etwas Chlormetall, welches sich nicht durch Waschen

mit Wasser entfernen läfst, wohl aber durch aufeinanderfolgendes Auswaschen mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und verdünnter Essigsäure.

Die Metallverbindungen sind verschiedenartig gefärbt, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, aus dem sie sich beim Verdunsten wieder amorph abscheiden. Sie werden erst über 100° zersetzt und schmelzen vorher zu zähen durchscheinenden Massen, die beim Erkalten spröde werden. Kaliumsulfhydrat zerlegt sie leicht, Säuren dagegen, selbst concentrirte Salzsäure, nur schwer.

Die Kupferverbindung ist grünlichgrau, nach dem Schmelzen braungrün, durchscheinend.

Die Bleiverbindung ist hellgelb, erweicht bei etwa 80° und ist nach dem Erkalten lebhaft gelb und undurchsichtig. Ihre Analyse ergab :

Angewandt	Kohlensäure	Wasser	Schwefels. Baryt	Schwefels. Blei	Bleioxyd
0,8450	0,5237	0,2738	—	—	—
0,7430	—	—	0,4514	0,4815	0,0378.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}\right\vert\begin{matrix}C_3H_5 \\ H_2Pb\end{matrix}$
Kohlenstoff	16,90	17,09
Wasserstoff	3,60	3,32
Blei	49,00	49,21
Schwefel	15,17	15,19
Sauerstoff	—	15,19
		100,00.

Die *Quecksilberverbindung* (mercuricum) ist ein weifses schweres zusammengebackenes Pulver, schmilzt zur zähen weifsen Masse bei 50 bis 60°, wenn sie ganz trocken ist bei etwas höherer Temperatur, und erstarrt beim Erkalten zur porcellanartigen, durchscheinenden Masse. Die Analyse ergab :

	Angewandt	Quecksilber	Schwefels. Baryt
Glühen mit kohlens. Natron . . .	0,8755	0,4260	—
Oxydation im zugeschmolzenen Rohr	0,8345	—	0,9499.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_2\\ S\end{matrix}\right\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_2Hg\end{matrix}$
$C_3H_7\Theta_2$	—	36,24
Quecksilber	48,68	48,31
Schwefel	15,63	15,45
		100,00.

Glycerinmonosulfhydrat wird durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure unter Aufnahme von 3 At. Sauerstoff sehr leicht in eine neue Säure übergeführt, welche ich *Glycerinmonoschwefligsäure* nennen will.

Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte auf das Sulfhydrat unter starker Erhitzung und stürmischer Entwickelung rother Dämpfe; das Product dieser Reaction, oder auch der Einwirkung von sehr überschüssiger verdünnterer Salpetersäure besteht gröfstentheils aus Schwefelsäure und Oxalsäure. Um diese zu weit gehende Oxydation zu verhüten, wendet man Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. an, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, und zwar zunächst nur im Verhältnifs von 1 Mol. Sulfhydrat auf 2 Mol. Salpetersäure, welches Gemisch man im Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt. Die Einwirkung beginnt sehr bald, indem sich unter Entwickelung von Stickoxydgas und salpetriger Säure das Sulfhydrat in eine schaumige voluminöse Masse verwandelt, welche sich bei längerem Erwärmen allmälig in der concentrirter werdenden Flüssigkeit löst. Die erwähnte schaumige Masse ist stets roth gefärbt, so weit sie mit der salpetrige Säure haltenden Flüssigkeit bedeckt ist; diese rothe Färbung verschwindet dagegen rasch an der

Luft oder beim Waschen mit Wasser, und rührt ohne Zweifel allein von der Absorption von Stickoxyd oder salpetriger Säure durch das mehr oder weniger veränderte Sulfhydrat her. Nachdem die Einwirkung vorüber und die Flüssigkeit auf ein kleines Volum abgedampft ist, verdünnt man mit Wasser; dabei scheidet sich fast immer eine flockige Substanz von ähnlicher Beschaffenheit, wie die vorhin erwähnte schaumige Masse aus; es ist dann nöthig, mit einem kleinen Zusatz von Salpetersäure so oft von Neuem abzudampfen, bis der auf dem Wasserbade gebliebene Rückstand sich klar in Wasser löst und also die Oxydation vollendet ist. Auf diese Weise ist der Verlust durch Bildung von Schwefelsäure und Oxalsäure nur klein. — Die klare Lösung des Abdampfrückstandes wird warm mit kohlensaurem Blei neutralisirt, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Filtrat davon bei niederer Temperatur abgedampft. Die Säure bleibt dabei, wenn zuletzt im luftverdünnten Raum verdampft war, als nur schwach gefärbter gummiartiger Rückstand, der an der Luft zur stark sauren syrupartigen Lösung zerfliefst. Die freie Säure färbt sich bei 100° schwach, wird aber erst bei einer weit höheren Temperatur unter Verbreitung eines starken Geruches nach verkohlendem Papier und Zucker zerstört; die verdünnte Lösung erleidet bei langem Kochen keinerlei Veränderung.

Die *gewöhnlichen* Salze der Glycerinmonoschwefligsäure, durch Neutralisation der Säure mit dem betreffenden kohlensauren Salze erhalten, sind sämmtlich nach der Formel $\Theta_4\begin{cases}S\Theta\\ C_3H_5\\ H_2Me\end{cases}$ zusammengesetzt; sie sind sehr leicht in Wasser, gar nicht in starkem Alkohol löslich und schwer krystallisirbar. Die Salze können auf 120° und darüber erhitzt werden, ohne zersetzt zu werden; bei starkem Erhitzen verkohlen sie unter Schmelzung und sehr bedeutendem Aufblähen, indem

ein Gemenge von Kohle mit Schwefelmetall zurückbleibt, und sich derselbe Geruch entwickelt, wie bei der ähnlichen Zersetzung der freien Säure.

Das *Kaliumsalz* ist eine zerfliefsliche gummiartige Masse, die bei sehr langsamem Eintrocknen der Lösung unter dem Mikroscop Gruppen von nadelförmigen Krystallen erkennen läfst.

0,5699 Grm. des Salzes gaben durch Glühen an der Luft, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Zusatz von etwas Schwefelsäure, Verdampfen und Schmelzen 0,2609 schwefelsaures Kalium, entsprechend 20,58 pC. Kalium; die Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ \mathrm{C}_3H_5\\ H_2K\end{matrix}\right.$ verlangt 20,18 pC. Kalium.

Das *Baryumsalz* kann in ähnlicher Weise wie das Kaliumsalz in kleinen Nadeln krystallisirt werden; es wird an der Luft rasch feucht und klebend; die Analyse desselben ergab :

1. Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferten 0,5922 Grm. Substanz 0,3506 Kohlensäure und 0,1705 Wasser. Durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohr wurden direct erhalten aus 0,9115 Grm. Substanz 0,4755 und durch Chlorbaryum gefällt noch 0,4913 schwefelsaurer Baryt.
2. Beim Glühen an der Luft liefsen 0,9223 Grm. Substanz 0,4835 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ \mathrm{C}_3H_5\\ H_2Ba\end{matrix}\right.$
	Vers. 1	Vers. 2	
Kohlenstoff	16,14	—	16,11
Wasserstoff	3,20	—	3,13
Baryum	30,68	30,82	30,65
Schwefel	14,57	14,40	14,32
Sauerstoff	—	—	35,79
			100,00.

Das *Kupfersalz* ist bei 100° getrocknet eine grüne durchscheinende Masse, die an der Luft feucht wird, und sich mit sehr intensiv grüner Farbe in Wasser löst.

Das *gewöhnliche Bleisalz* gleicht dem Baryumsalz vollkommen; es läfst sich von allen Salzen am leichtesten krystallisirt erhalten, auf dem Objectglas des Mikroscopes in kurzen, meist verfilzten Nadeln. Das Salz ist ziemlich luftbeständig und verträgt 120 bis 130° ohne Zersetzung.

Die Analyse durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohr lieferte aus 0,6405 Grm. Substanz 0,3069 schwefelsaures Blei, 0,3474 schwefelsauren Baryt und 0,0482 Bleioxyd.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_3H_5\\ H_2Pb\end{matrix}\right.$
$C_3H_7\Theta_5$	—	47,56
Blei	39,74	40,07
Schwefel	12,50	12,37
		100,00.

Basisches Bleisalz der Glycerinmonoschwefligsäure, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_3H_5\\ Pb_3\end{matrix}\right.$. Dieses Salz fällt als schwerer anfangs flockiger, rasch körnig werdender Niederschlag durch Zusatz von basisch-essigsaurem Blei zu der Lösung des Bleisalzes oder eines anderen Salzes; es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, wird durch Essigsäure gelöst und auf Zusatz von Ammoniak wieder gefällt. Das Salz ist luftbeständig und nimmt an der Luft keine Kohlensäure auf; es kann über 120° erhitzt werden ohne Zersetzung zu erleiden, und verliert bei 100 bis 120° noch etwas über 1 pC. hygroscopisches Wasser. Das bei 120° getrocknete Salz gab folgende analytische Resultate:

Durch vorsichtiges Glühen an der Luft und nachherige Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure lieferten 0,5865 Grm. Substanz 0,5711 schwefelsaures Blei.

Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,8546 Grm. Substanz 0,2413 Kohlensäure und 0,0967 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	7,70	7,76
Wasserstoff	1,26	1,08
Blei	66,24	67,04
Schwefel u. Sauerstoff	—	24,12
		100,00.

Diese Zahlen beweisen die angenommene Formel; in diesem Salze sind die drei überhaupt vertretbaren Wasserstoffatome der Säure durch Metall ersetzt, und es findet nicht etwa nur eine Anlagerung von Bleioxyd oder dessen Hydrat an das gewöhnliche, lösliche Bleisalz statt. — Andere Salze von analoger Zusammensetzung habe ich bis jetzt nicht erhalten können.

Ein Silbersalz von constanter Zusammensetzung scheint die Säure nicht zu bilden. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung der Säure eine graue körnige Substanz, die unter Wasser in der Wärme weich wird, sich zum Theil darin löst und einen fast ganz aus metallischem Silber bestehenden Rückstand läfst; der wässerige Auszug scheidet beim Kochen noch mehr davon ab.

Von den Reactionen der Glycerinmonoschwefligsäure schien das Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid besonders wichtig. Das Baryumsalz, 1 Mol., giebt bei gelindem Erwärmen mit 2 Mol. Phosphorsuperchlorid neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure ein sehr zähflüssiges, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Chlorid, welches durch Alkalien leicht in Chlormetall und ein Salz der Glycerinmonoschwefligsäure verwandelt wird; die Analyse desselben führte jedoch nicht auf eine einfache Formel, so dafs ich vermuthe, dafs es ein Gemisch der drei hier wahrscheinlichen Chloride ist :

$$\begin{matrix}\Theta_3\\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_3H_5\\ H_2\end{matrix}\right. , \qquad \begin{matrix}\Theta_2\\ Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_3H_5\\ H\end{matrix}\right. , \qquad \begin{matrix}\Theta\\ Cl_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_3H_5\end{matrix}\right. .$$

Mengt man das Baryumsalz der Säure mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid und erwärmt, um eingreifende Zersetzung zu verhüten, anfangs sehr gelinde, später allmälig auf 200⁰ im Oelbade, so destillirt Phosphoroxychlorid, Chlorthionyl und Trichlorhydrin, $Cl_3C_3H_5$, während im Rückstande nur Chlorbaryum bleibt; es sind diefs neben Salzsäure die einzigen Producte und entsteht kein Chlorsulfuryl. Die Reaction ist also ähnlich derjenigen, welche ich für die Analogen der äthylschwefligen Säure nachgewiesen habe :

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_3H_5\\ H_2Ba\end{matrix}\right. + (PCl_5)_4 = \frac{Cl_2S\Theta}{Cl_3C_3H_5} + (ClH)_2 + ClBa + (Cl_3P\Theta)_4.$$

Glycerindisulfhydrat $\begin{matrix}\Theta\\ S_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right.$. — Die Darstellung dieses Körpers geschieht unter Anwendung von 1 Mol. Dichlorhydrin auf 4 Mol. Kaliumsulfhydrat genau in derselben Weise wie bei dem Monosulfhydrat angegeben. Bei Uebersättigung der alkoholischen Flüssigkeit mit Salzsäure nach Beendigung der Reaction scheidet sich oft schon etwas Disulfhydrat ab, welches indessen meist kohlenstoffreichere Producte beigemengt enthält; aus der vom Chlorkalium abfiltrirten Flüssigkeit kann durch Wasser der Rest des Disulfhydrates direct abgeschieden werden, ohne dafs die Gegenwart des Weingeistes einen grofsen Verlust herbeiführte.

Das im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Disulfhydrat ist kaum weniger zähflüssig als Monosulfhydrat, und wird ebenfalls beim Erwärmen fast gar nicht dünnflüssiger; es ist farblos und riecht besonders in der Wärme unangenehm. Das spec. Gew. wurde in derselben Weise bestimmt, wie beim Monosulfhydrat angegeben, und bei 14⁰,4 zu 1,342 gefunden.

Das Disulfhydrat löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol, wird aber aus dieser Lösung durch Wasser gefällt, und löst sich in reinem Wasser nur so wenig, dafs die Lö-

sung durch Quecksilberchlorid nur schwach flockig gefällt wird; in Aether ist es unlöslich. In wässeriger Kalihydrat- oder Kaliumsulfhydrat-Lösung löst es sich leicht, wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden, und scheint auf diese Weise keine Kaliumverbindung von bestimmter Zusammensetzung zu bilden.

Wie die oben gemachten Angaben zeigen, ist es sehr schwierig, das Disulfhydrat ohne Beimengung der kohlenstoffreicheren Producte zu erhalten; als völlig rein kann nur das betrachtet werden, welches aus der Lösung in 80- bis 90-procentigem Weingeist durch Wasser abgeschieden und im luftverdünnten Raum getrocknet wurde.

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,3195 Grm. Substanz 0,3437 Kohlensäure und 0,1858 Wasser erhalten, durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohr aus 0,3806 Substanz 1,4240 und aus 0,4165 Substanz 1,5560 schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden		Berechnet nach d. Formel $\begin{matrix}\Theta\\ S_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right.$
	Vers. 1	Vers. 2	
Kohlenstoff	29,34	—	29,03
Wasserstoff	6,46	—	6,45
Schwefel	51,39	51,31	51,62
Sauerstoff	—	—	12,90
			100,00.

In dem Disulfhydrat werden durch Umlegung mit den Salzen der sog. schweren Metalle direct in allen Fällen 2 At. Wasserstoff durch Metall ersetzt. Man erhält diese Metallverbindungen als käsige, verschiedenartig gefärbte Niederschläge durch Zusatz der Metallsalzlösung zu der alkoholischen des Disulfhydrates; sie enthalten stets Chlor, wenn sie unter Anwendung eines Chlorides gefällt waren, und werden daher zweckmäfsig in allen Fällen noch feucht einer auf einander folgenden Behandlung mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und von Essigsäure unterworfen. Die Verbindungen schmelzen meist unter 100° zu zähen,

nach dem Erkalten spröden Massen, und werden mit Ausnahme der Silberverbindung erst über 100° zerlegt. Sie lösen sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol, und werden durch Salzsäure sehr schwer, durch Kaliumsulfhydrat leicht zerlegt.

Die *Kupferverbindung* ist ein graugrünes Pulver, nach dem Schmelzen bei 85 bis 90° etwa eine hellbraungrüne durchscheinende Masse.

Durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohr wurden aus 0,2942 Grm. Substanz 0,7425 schwefelsaurer Baryt und 0,1250 Kupferoxyd erhalten.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_8H_5\\ HCu_2\end{matrix}$
$C_8H_6\Theta$	—	31,28
Kupfer	33,93	34,20
Schwefel	34,66	34,52
		100,00.

Die *Bleiverbindung* ist ein lebhaft gelbes Pulver, welches gegen 100° zur gelben undurchsichtigen Masse zusammensintert; die Analyse desselben gab :

Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,6450 Grm. Substanz 0,2520 Kohlensäure und 0,0987 Wasser; durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre aus 0,2868 Grm. Substanz 0,2089 schwefelsaures Blei, 0,0391 Bleioxyd und 0,2502 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_8H_5\\ HPb_2\end{matrix}$
Kohlenstoff	10,65	10,92
Wasserstoff	1,70	1,82
Blei	62,44	62,96
Schwefel	19,63	19,43
Sauerstoff	—	4,87
		100,00.

Die *Quecksilberverbindung* ist weifs, schmilzt gegen 90°, und färbt sich gegen 100° grau.

0,6604 Grm. Substanz gaben durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohr 0,9660 schwefelsauren Baryt, und 0,6584 Grm. Substanz durch Glühen mit kohlensaurem Natron 0,4067 Quecksilber.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\begin{matrix}\Theta\\S_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\HHg_2\end{matrix}\right.$
$C_3H_6\Theta$	—	18,03
Quecksilber	61,77	62,10
Schwefel	20,09	19,87
		100,00.

Die *Silberverbindung* ist weifs, nach dem Trocknen gelblich, und erweicht gegen 100° unter Schwärzung.

Oxydationsproducte des Glycerindisulfhydrates. Es ist mir nicht gelungen, die dem Disulfhydrat meiner früheren Annahme nach unmittelbar correspondirende Säure darzustellen. Die folgende Notiz meiner bisherigen Resultate zeigt ndessen, dafs die Oxydation genau in der vorausgesetzten Weise vor sich geht, das Disulfhydrat aber schon bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure eine Zersetzung erleidet, und der dabei entstandene Körper erst oxydirt wird. — Wenn man das Disulfhydrat mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, so tritt unter heftigem Aufschäumen und Entwickelung rother Dämpfe dieselbe Bildung einer schaumigen rothgefärbten Masse ein, wie beim Monosulfhydrat, welche sich ebenfalls, aber langsamer in der Flüssigkeit löst; dampft man dann zur Trockne ab, so scheidet der zähe Rückstand beim Auflösen in Wasser eine flockige, in der Wärme zähe Masse aus. Wascht man diese mit Wasser, so zeigt sie nun genau die Beschaffenheit und nach dem Trocknen die Zusammensetzung, wie das Product der Zersetzung des Disulfhydrates durch Erhitzung auf 130° (siehe unten), nämlich die Verbindung $\begin{matrix}\Theta\\S_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right.$. Wird die Substanz von Neuem mit einer zur Oxydation kaum hinreichenden Menge Salpetersäure behandelt, so bildet sie dieselbe Säure, die bei der ersten Oxydation

erhalten wurde; diese Säure entsteht ferner, wenn der durch Erhitzen von Disulfhydrat auf 130° erhaltene Körper mit Salpetersäure oxydirt wird.

Diese Säure, die man *Pyroglycerintrischwefligsäure* nennen kann, gleicht der Glycerinmonoschwefligsäure fast in allen Eigenschaften und wird nach derselben Methode wie diese rein dargestellt; sie ist nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum eine gummige, zerfliefsliche Masse, die in wässeriger Lösung ohne zersetzt zu werden lange Zeit gekocht werden kann. Ihre Salze sind mit Ausnahme des neutralen Bleisalzes zerfliefslich an der Luft, können sämmtlich auf 130° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden, und sind unlöslich in Alkohol. Das Bleisalz läfst sich in mikroscopischen Nadeln krystallisirt erhalten; seine wässerige Lösung wird durch basisch-essigsaures Blei gefällt *). — Das gepulverte Baryumsalz mit Phosphorsuperchlorid im Ueberschufs innig gemengt, giebt bei langsamem Erhitzen Phosphoroxychlorid, Chlorthionyl und Trichlorhydrin ohne merkbare Salzsäureentwickelung und einen fast weifsen Rückstand von Chlorbaryum.

Alle Salze sind zusammengesetzt nach der Formel $\Theta_7\begin{cases}(S\Theta)_3\\(C_3H_5)_2\\Me_2\end{cases}$, und die Säure ist daher entstanden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}\Theta\\S_3\end{matrix}\begin{cases}(C_3H_5)_2\\H_2\end{cases} + \Theta_9 = \Theta_7\begin{cases}(S\Theta)_3\\(C_3H_5)_2.\\H_2\end{cases}$$

Löst man die freie Säure in verdünnter Salpetersäure und verdampft im Wasserbade, so entwickeln sich rothe

*) Dieser Niederschlag gab bei der Analyse im Mittel 54 pC. Blei, 11,92 pC. Kohlenstoff und 1,87 pC. Wasserstoff, woraus keine einfache Formel folgt; durch Schwefelwasserstoff zerlegt liefert er wieder die ursprüngliche Säure.

Dämpfe, es bildet sich freie Schwefelsäure, Oxalsäure und Glycerinmonoschwefligsäure. Daher entsteht die letztere Säure sogleich, wenn man zur Oxydation des Disulfhydrates überschüssige Salpetersäure anwendet; ein noch grösserer Ueberschufs von Salpetersäure bildet endlich Oxalsäure und Schwefelsäure, durch Zersetzung der Glycerinmonoschwefligsäure, deren Entstehung folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\Theta_7\left\{\begin{matrix}(S\Theta)_3\\(\Theta_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. + \Theta + (\Theta H_2)_3 = \left(\Theta_4\left\{\begin{matrix}S\Theta\\\Theta_3H_5\\H_3\end{matrix}\right.\right)_2 + SH_2\Theta_4.$$

Folgende analytische Resultate beweisen die Richtigkeit der eben gegebenen Formeln :

0,8800 Grm. *Barytsalz* gaben 0,4287 schwefelsauren Baryt = 28,70 pC. Baryum; berechnet 28,84 Baryum.

0,9965 Grm. *Kupfersalz* gaben 0,1830 Kupferoxyd und 1,7358 schwefelsauren Baryt = 15,46 pC. Kupfer und 23,92 Schwefel; berechnet 15,80 Kupfer und 23,92 Schwefel.

0,5600 Grm. *Bleisalz* gaben durch Glühen an der Luft und Vollendung der Oxydation durch Salpetersäure 0,3110 schwefelsaures Blei; 0,8250 Grm. des Salzes gaben 0,3967 Kohlensäure und 0,1262 Wasser; diesen entsprechen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	13,11	13,20
Wasserstoff	1,70	1,83
Blei	37,96	38,03
Schwefel und Sauerstoff	—	46,94
		100,00.

Glycerintrisulfhydrat, $S_3\left\{\begin{matrix}\Theta_3H_5\\H_3\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung habe ich nach derselben Methode wie die beiden anderen Sulfhydrate aus Trichlorhydrin, $Cl_3\Theta_3H_5$ dargestellt; seine Darstellung in reinem Zustande ist indessen sehr erschwert durch die Bildung von kohlenstoffreicheren Verbindungen. Man erhitzt Trichlorhydrin und Kaliumsulfhydrat im Verhältnifs von 1 : 6 Mol. in concentrirter alkoholischer Lösung zum gelinden Sieden des Alkohols im Kolben mit aufsteigendem Kühl-

rohr, bis keine fernere Ausscheidung von Chlorkalium mehr bemerkt werden kann. Der gröfste Theil des Trisulfhydrates pflegt dann in farblosen zähen Tropfen in dem ausgeschiedenen Chlorkalium vertheilt zu sein, ist aber, wenn das Kochen zu lange fortgesetzt, oder zu wenig Kaliumsulfhydrat angewandt wurde, durch kohlenstoffreichere Producte verunreinigt; letztere bleiben als zähe Massen zurück, wenn das mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschene Product mit absolutem Alkohol geschüttelt wird; aus der davon abgegossenen Lösung erhält man durch Fällen mit Wasser reines Trisulfhydrat. Die von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossene Flüssigkeit giebt durch Uebersättigung mit Salzsäure ebenfalls reines Trisulfhydrat, welches bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden mufs.

Reines Trisulfhydrat ist farblos, etwas dünnflüssiger als Glycerin, und riecht unangenehm ätherartig. Sein spec. Gewicht, wie beim Monosulfhydrat bestimmt, wurde zu 1,391 bei 14°,4 gefunden; es scheint daher, dafs eine Zunahme des spec. Gewichts existirt bei solchen Sulfiden, die sich durch die Anzahl von durch Schwefel ersetzten Sauerstoffatomen des Oxydes unterscheiden, und zwar im Verhältnifs dieser Ersetzung. Reines Trisulfhydrat löst sich in wasserfreiem Alkohol ziemlich leicht, wird aber aus dieser Lösung durch Aether wie durch Wasser fast völlig abgeschieden; auch Kaliumsulfhydratlösungen lösen nur wenig davon. Die Analyse ergab folgende Resultate :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,3556 Grm. Substanz 0,3337 Kohlensäure und 0,1785 Wasser erhalten, durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre aus 0,3314 Grm. Substanz 1,6440 und aus 0,4024 Grm. Substanz 2,0010 schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden		Berechnet nach d. Formel
	Vers. 1	Vers. 2	$S_3\begin{cases}C_3H_5\\H_3\end{cases}$
Kohlenstoff	25,60	—	25,71
Wasserstoff	5,58	—	5,71
Schwefel	68,14	68,29	68,58
	99,32		100,00.

In dem Trisulfhydrat werden seinem Schwefelgehalte entsprechend alle 3 At. H durch Umlegung mit Metallsalzen durch ihr Aequivalent Metall ersetzt. Man erhält diese Metallverbindungen als käsige Fällungen beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Metallsalzes und von Trisulfhydrat, Auswaschen mit Alkohol, und da bei Anwendung von Metallchloriden die Niederschläge Chlor enthalten, Auswaschen mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und zuletzt verdünnter Essigsäure.

Die Verbindungen sind noch schwerer schmelzbar als die des Disulfhydrates, und schmelzen nur zu klebrigen undurchsichtigen Massen; sie werden erst über 100° zerlegt mit Ausnahme der Silberverbindung, sind unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und werden durch Kaliumsulfhydrat zersetzt.

Die *Zink-* und die *Quecksilberverbindung* sind weifs; letztere wird gegen 100° grauweifs und ballt zusammen.

Die *Kupferverbindung* ist schmutzig blaugrün, sintert bei etwa 100° zusammen und wird bräunlich.

0,4645 Grm. derselben gaben bei Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2668 Kohlensäure und 0,0941 Wasser, und ferner 0,5042 Grm. Substanz durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre 0,2561 Kupferoxyd und 1,5115 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $S_3\begin{cases}C_3H_5\\Cu_3\end{cases}$
Kohlenstoff	15,66	15,51
Wasserstoff	2,25	2,15
Kupfer	40,56	40,98
Schwefel	41,17	41,36
	99,64	100,00.

Die *Bleiverbindung* ist lebhaft und sehr schön gelb, und sintert bei etwa 100⁰ zusammen.

0,5488 Grm. Substanz gaben durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre 0,4801 schwefelsaures Blei, 0,0546 Bleioxyd und 0,4958 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet
Blei	69,02	69,42
Schwefel	21,64	21,42.

Die *Silberverbindung* ist gelblich und nicht ohne Zersetzung schmelzbar.

0,6305 Grm. Substanz gaben 0,5705 Chlorsilber und 0,0113 Silber, entsprechend 69,90 pC. Silber, während die Formel $S_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ Ag_3\end{matrix}\right.$, 70,28 pC. verlangt.

Die Oxydation des Trisulfhydrates durch Salpetersäure findet unter ganz ähnlichen Erscheinungen statt, wie die des Disulfhydrates; das Product der ersten Einwirkung ist eine nach dem Auswaschen mit Wasser zerreibliche, in Alkohol ganz unlösliche Substanz. Bei vollständiger Oxydation mit möglichster Vermeidung überschüssiger Salpetersäure entsteht eine Säure, die der aus dem Disulfhydrat erhaltenen durchaus ähnlich ist; die Analyse der Salze derselben führte indessen nicht auf eine einfache Formel. Wurde die Säure mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure nochmals abgedampft, so blieb ein Rückstand von Schwefelsäure, Oxalsäure und Glycerinmonoschwefligsäure, deren Gegenwart durch Analyse ihres Bleisalzes festgestellt ist. Letztere Säure ist daher auch wahrscheinlich dem ersten Oxydationsproduct des Trisulfhydrates beigemengt und läfst sich wegen der Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Säuren nicht trennen. — Das Product der Erhitzung des Trisulfhydrats auf 140⁰, $S_2\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H\end{matrix}\right.$, liefert dieselben Oxydationsproducte. Diese Verbindung müfste durch Aufnahme von 6 At. Θ die Säure $\Theta_4\left\{\begin{matrix}(S\Theta)_2\\ C_3H_5\\ H\end{matrix}\right.$ liefern, und

sehr wahrscheinlich ist auch das erste Oxydationsproduct des Trisulfhydrates ein Gemenge dieser Säure und Glycerinmonoschwefligsäure; dafür sprechen wenigstens alle Analysen der Salze von verschiedenen Darstellungen der Säure.

Verhalten der Sulfhydrate in höherer Temperatur. Die Sulfhydrate erleiden über 100°, aber lange bevor eingreifende Zersetzung stattfindet, Veränderung unter Abgabe der Elemente von Schwefelwasserstoff und bei den beiden sauerstoffhaltigen auch von Wasser. Wahrscheinlich beginnt diese Zersetzung schon weit unter 100°; denn destillirt man den Alkohol aus einer Lösung eines der Sulfhydrate in wasserfreiem Alkohol im Wasserbade, also bei 78°, ab, so wird das von Zeit zu Zeit aus einer Probe der rückständigen Flüssigkeit abgeschiedene Sulfhydrat immer consistenter, endlich fest und zeigt ganz ähnliche Beschaffenheit wie die Zersetzungsproducte über 100°; für das Disulfhydrat ist endlich durch die Analyse nachgewiesen, dafs das erste, in Wasser unlösliche Product der unvollständigen Oxydation dieselbe Substanz ist, wie das Product der Zersetzung bei 130°.

Zur Darstellung dieser Körper werden die Sulfhydrate auf flachen Uhrschälchen in dünnen Schichten im Luftbade erhitzt. Dabei findet Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, zuletzt unter starkem Aufschäumen; der fast farblose Rückstand ist bei allen drei Sulfhydraten eine blasige, in der Wärme lederartige, nach dem Erkalten dem eingetrockneten Eiweifs zum Verwechseln ähnliche Substanz, die in Wasser und Aether ganz unlöslich, in siedendem absolutem Alkohol spurenweise löslich ist; letztere Lösungen geben mit Metallsalzen flockige Fällungen. Die Verbindungen erleiden unter 150° keine weitere Veränderung, darüber werden sie zersetzt.

Bei Glycerinmonosulfhydrat ist die Bildung des Pyrokörpers schon bei 125° etwa beendigt. Die Analysen desselben machen die Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_3\\ S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\ H_2\end{matrix}$ wahrscheinlich, stimmten aber für die Producte von verschiedenen Darstellungen nicht gut überein.

Das Glycerindisulfhydrat liefert, bis 130° erhitzt, eine Verbindung, die folgende analytische Resultate gab :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,3370 Grm. Substanz 0,4536 Kohlensäure und 0,1865 Wasser erhalten, durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre aus 0,6040 Substanz 2,1560 und aus 0,2990 Substanz 1,0750 schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ S_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\ H_2\end{matrix}$
	Vers. 1	Vers. 2	
Kohlenstoff	36,71	—	36,73
Wasserstoff	6,15	—	6,12
Schwefel	49,03	49,39	48,98
Sauerstoff	—	—	8,17
			100,00

Die vollständige Verwandlung des Trisulfhydrates findet erst bei etwa 140° statt, und das Product erleidet bis 160° keine weitere Veränderung; die analytischen Resultate sind folgende:

Angewandt	Kohlensäure	Wasser	Schwefels. Baryt
0,4580	0,5687	0,2358	—
0,3217	—	—	1,4108

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $S_2\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	33,86	33,96
Wasserstoff	5,72	5,66
Schwefel	60,24	60,38
	99,82	100,00

Die Entstehung der beiden letzten Körper wird daher durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht :

$$\left(\begin{matrix}\Theta\\ S_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right.\right)_2 = SH_2 + \Theta H_2 + \begin{matrix}\Theta\\ S_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right.$$

$$S_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right. = SH_2 + S_2\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ H\end{matrix}\right.$$

Dieselben oder ähnliche Verbindungen wird man höchst wahrscheinlich auch erhalten können durch Einwirkung der Chloride des Glycerins auf die Metallverbindungen der Sulfhydrate desselben, und so allmälig zu sehr kohlenstoffreichen Verbindungen sehr complicirter Zusammensetzung gelangen, die noch immer durch Umsetzung mit Salzen Metall an die Stelle von Wasserstoff aufnehmen, ohne Säuren zu sein, und die möglicherweise zur Erklärung der Vorgänge im Organismus beitragen können.

Heidelberg, den 6. Juli 1862.

Ueber neue synthetische Bildungsweisen des Amylens und des Propylens;

von *R. Rieth* und *F. Beilstein.*

Die bequeme und leichte Methode Zinkäthyl darzustellen, welche wir vor Kurzem beschrieben haben*) und worüber bald weitere Mittheilungen folgen werden, veranlafste uns, diesen merkwürdigen Körper einigen Reactionen zu unterwerfen.

1) Einwirkung des Doppelt-Chlorkohlenstoffs CCl_4 *auf Zinkäthyl.* — Wir hofften hierin ein Mittel zu finden, die Aethylverbindungen in Allylverbindungen überzuführen. Man würde etwa haben :

---

*) Diese Annalen CXXIII, 245.

$$\Theta Cl^4 + Zn\Theta^2H^6 = \Theta^3H^5Cl^3 + ZnCl$$

oder :

$$\Theta Cl^4 + 2\,Zn\Theta^2H^5 = \Theta^3H^5Cl + 2\,ZnCl + \Theta^2H^5Cl.$$

Keiner dieser Fälle ist aber eingetreten, vielmehr verläuft die Reaction nach der Gleichung :

$$\Theta Cl^4 + 3\,Zn\Theta^2H^5 = \Theta^3H^6 + \Theta^2H^4 + 3\,ZnCl + \Theta^2H^5Cl$$

und man erhält Aethylen und *Propylen.*

Wir haben uns von der Bildung dieser Kohlenwasserstoffe überzeugt, indem wir die bei der Reaction auftretenden Gase durch Brom leiteten und die entstandenen Bromüre analysirten. Die Anstellung dieses Versuchs erfordert aber einige Vorsichtsmafsregeln : wollte man nämlich die entwickelten Gase direct in Brom leiten, so erhielte man durch Chloräthyl verunreinigte Bromüre, die sich kaum in einem zur Analyse geeigneten Zustande darstellen liefsen. Das sich bei der Reaction gleichzeitig entwickelnde Chloräthyl wird nämlich in gröfster Menge von den gebildeten Bromüren absorbirt und zum Theil hartnäckig zurückgehalten. Zwar läfst sich durch Erhitzen ein grofser Theil des Chloräthyls austreiben, aber ein kleiner Rest blieb den Bromüren trotz wiederholter Rectification anhängen. Auf folgende Weise ist es uns gelungen, uns von diesem lästigen Nebenproduct zu befreien.

Der Zinkäthyl enthaltende Kolben war mit einem aufrechtstehenden Kühler verbunden, an dessen anderes Ende eine leere und in einem Kältegemisch stehende Röhre angefügt war; hier condensirte sich das meiste Chloräthyl. Die entweichenden Gase strichen dann durch eine Reihe von Kaliapparaten, die nacheinander mit folgenden Flüssigkeiten angefüllt waren : 1) alkoholische Lösung von Schwefelkalium, 2) wässerige Kalilauge, 3) Brom. Dadurch wurde es möglich, das Gasgemisch von den letzten Spuren Chloräthyl zu befreien, und nachdem es noch durch die Kalilauge von etwa auf-

genommenem Schwefelwasserstoff befreit worden war, gelangte es rein in das Brom. Diese Anordnung des Apparates haben wir bei allen folgenden Reactionen beibehalten.

Der Doppelt-Chlorkohlenstoff wirkt sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Es ist gut, denselben nur in ganz kleinen Portionen dem Zinkäthyl zuzusetzen. Man befördert durch gelindes Erwärmen den Eintritt der Reaction und wartet mit dem neuen Zusatz des Chlorkohlenstoffs, bis die Haupteinwirkung vorüber ist. Durch abwechselndes Erwärmen des Kolbens und Eintauchen in kaltes Wasser läfst sich aber leicht ein regelmäfsiger und mäfsiger Gasstrom unterhalten. Nach Beendigung der Reaction vermischt man das Brom mit Natronlauge und erhält nun nach dem Waschen und Trocknen ein Gemenge von Aethylen- und Propylenbromid nach gleichen Aequivalenten. Bei der Destillation dieses Gemenges beobachteten wir dieselben Erscheinungen, die Bauer vor einiger Zeit angegeben hat*). Es läfst sich nämlich ein solches Gemenge durch fractionirte Destillation nicht trennen. Der Siedepunkt desselben steigt sofort auf 135°, zwischen dieser Temperatur und 139° geht die ganze Menge der Flüssigkeit über.

Das Product liefert bei der Analyse Zahlen, welche genau in der Mitte liegen zwischen denen des Aethylen- und Propylenbromids.

0,5678 Grm. der bei 135° siedenden Flüssigkeit gaben 0,1343 Grm. HO und 0,3822 Grm. CO^2.

	Bromäthylen Siedep. 129°	Product bei 135° siedend	Brompropylen bei 141° siedend
C	12,7	16,0	17,8
H	2,1	2,6	3,0

Es tritt hier also der merkwürdige Fall auf, dafs nicht einmal ein constanter Siedepunkt ein genügendes Kriterium für die Homogenität eines Körpers ist.

*) Diese Annalen, Supplementband I, 250.

2) *Einwirkung des Chloroforms auf Zinkäthyl.* — Nachdem die Anlagerung des Kohlenstoffs des Chlorkohlenstoffs nur Propylen hervorgebracht hatte, mufste man erwarten, dafs das Chloroform hierbei reines Propylen liefern würde, etwa nach der Gleichung :

$$\mathrm{CHCl^3 + 2\,ZnC^2H^5 = C^3H^6 + 2\,ZnCl + C^2H^5Cl} \quad \text{(I)}$$

und wirklich konnten wir auch etwas Propylen nachweisen, aber dieses war nicht rein, sondern mit Aethylen vermengt. Zu unserer gröfsten Ueberraschung bestand aber das Hauptproduct der Reaction aus *Amylen*. Man hat nämlich :

$$\mathrm{CHCl^3 + 3\,ZnC^2H^5 = C^5H^{10} + 3\,ZnCl + C^2H^6} \quad \text{(II)}.$$

Das Chloroform wirkt viel schwieriger auf Zinkäthyl ein, als Doppelt-Chlorkohlenstoff. Man kann gröfsere Mengen davon zum Zinkäthyl giefsen und mufs die Reaction durch Erhitzen bis zum gelinden Sieden unterhalten. Ist alles Zinkäthyl zersetzt, so findet man in der abgekühlten Röhre eine beträchtliche Menge Flüssigkeit, die man tropfenweise mit Brom versetzt. Es finden hierbei alle die Erscheinungen statt, welche Bauer bei der Einwirkung des Broms auf Amylen beobachtet und ausführlich beschrieben hat*).

Das Brom wirkt mit der gröfsten Heftigkeit auf das Amylen ein; man darf ersteres nur tropfenweise zufliefsen lassen und das Amylen haltende Rohr nicht aus dem Kältegemisch entfernen. Hat man Brom bis zur bleibenden Färbung zugesetzt, so wascht man die Flüssigkeit mit Kalilauge und Wasser und trocknet sie durch Chlorcalcium. So dargestellt ist das Amylenbromid aber nicht rein; es enthält zugleich andere Bromide des Amylens und läfst sich durch Destillation nicht reinigen, da es hierbei unter Bromwasserstoffentwickelung zersetzt wird. Unterwirft man das Amylenbromid der Destillation, so steigt das Thermometer rasch auf 170°, hebt sich

*) Bulletin de la société chimique, 1860, pag. 148.

dann langsam auf 174° und bleibt zwischen 174–176° constant, wobei sämmtliches Amylenbromid unter theilweiser Zersetzung übergeht. Das destillirte Product ist roth gefärbt und raucht an der Luft. Bauer, welcher sich Behufs Darstellung des Amylenoxyds Amylenbromid darstellte, macht auf die Unmöglichkeit, ein reines Präparat zu erhalten, aufmerksam. Er bediente sich zu seinen Versuchen des rohen, nicht destillirten Amylenbromids, in welchem er den Bromgehalt bestimmte und danach die Menge des anzuwendenden essigsauren Silbers berechnete. Bauer giebt den Siedepunkt des Amylenbromids zu 170–175° an, Wurtz zu 175°*), womit unsere Erfahrungen vollkommen übereinstimmen.

0,3561 Grm. des bei 174-176° siedenden Bromamylens gaben 0,1857 Grm. HO^2 und 0,3075 Grm. CO^2, entsprechend 4,2 pC. H und 28,6 pC. C, während die Formel $C^5H^{10}Br^2$ 26,1 pC. C und 4,4 pC. H verlangt.

Bei einem Körper, der sich nur unter theilweiser Zersetzung reinigen läfst, mufsten wir auf eine bessere Uebereinstimmung der Analyse verzichten; nichtsdestoweniger lassen die mitgetheilten Zahlen im Verein mit den beobachteten Thatsachen keinen Zweifel, dafs bei der Einwirkung des Chloroforms auf Zinkäthyl wirklich Amylen gebildet wird. Aus dem in dem einen Kugelapparat vorgeschlagenen Brom konnten wir sehr kleine Mengen einer Flüssigkeit abscheiden, die sich als ein Gemenge von Aethylen- und Propylenbromid erwies. Diese Flüssigkeit begann bei 135° zu sieden und wurde in drei Portionen aufgefangen.

1) Von den zuerst übergehenden Tropfen gaben 0,5227 Grm. 0,1057 Grm. HO und 0,2454 Grm. CO^2.

2) 0,5115 Grm. der in der Mitte übergehenden Flüssigkeit gaben 0,1251 Grm. HO und 0,3115 Grm. CO^2.

---

*) Diese Annalen CXXIII, 205.

3) Von den zuletzt übergehenden Tropfen gaben 0,1400 Grm. 0,0430 Grm. HO und 0,0976 Grm. CO^2.

	$C^2H^4Br^2$	1)	2)	3)	$C^3H^6Br^2$
C	12,7	12,8	16,6	19,0	17,8
H	2,1	2,2	2,7	3,4	3,0

Der hohe Kohlenstoffgehalt der letzten Portionen des Destillats deutet auf die Anwesenheit einer geringen Menge eines noch höheren Bromids, wahrscheinlich Amylenbromid, indem durch den Gasstrom leicht eine kleine Menge Amylen mit in das Brom übergerissen werden konnte.

Die Bildung des Propylens läfst sich zurückführen auf die Gleichung (II) oder (I). Im ersteren Falle könnte man sich denken, dafs eine kleine Menge Amylen zu Propylen und Aethylen gespalten würde

$$C^5H^{10} = C^3H^6 + C^2H^4,$$

im andern Falle aber läfst sich die Bildung des Propylens durch ein Multiplum der Gleichung I erklären :

$$5(CHCl^3 + 2\,ZnC^2H^5) = 3(C^3H^6 + C^2H^4) + 5\,C^2H^5Cl + 10\,ZnCl.$$

Die Bildung des Amylens aus so einfachen Kohlenstoffverbindungen, wie Zinkäthyl und Chloroform, ist eine sehr bemerkenswerthe Thatsache. In fast allen bis jetzt bekannten Fällen, wo es gelingt, Verbindungen von bedeutend höherem Kohlenstoffgehalt aus einfacheren Kohlenstoffverbindungen darzustellen, geschieht dieses meist in Folge tief gehender Zersetzungen, für die sich keine einfachen Gleichungen aufstellen lassen. Da wo wir eine Anlagerung des Kohlenstoffs in einer glatten und leicht erklärlichen Weise ausführen können, z. B. bei Zerlegung der Alkoholcyanüre durch Alkalien, vermögen wir einer Verbindung ein, höchstens zwei Atome Kohlenstoff anzufügen. Bei der Bildung des Amylens aus Aethyl sind aber nicht weniger als 3 Atome Kohlenstoff

hinzugekommen, und so dürfte obige Synthese bis jetzt als eine der weittragendsten in der organischen Chemie erscheinen.

Das Amylen ist in der letzten Zeit auch von Wurtz synthetisch dargestellt*), aus Zinkäthyl und Jodallyl :

$$C^3H^5J + ZnC^2H^5 = C^5H^{10} + ZnJ.$$

Hiernach könnte man vermuthen, dafs sich bei der Einwirkung einfacher Kohlenstoffverbindungen wie $CHCl^3$ oder CCl^4 auf Zinkäthyl doch vielleicht zuerst Allylverbindungen bilden, die aber im Momente des Freiwerdens sich mit einem anderen Molecul Zinkäthyl sofort zu Amylen umsetzen.

3) *Anderthalb-Chlorkohlenstoff* C^2Cl^6 wirkt sehr leicht auf Zinkäthyl ein; derselbe wird hierbei zu Einfach-Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 reducirt :

$$C^2Cl^6 + ZnC^2H^5 = C^2Cl^4 + ZnCl + C^2H^5Cl.$$

4) Der *Einfach-Chlorkohlenstoff* scheint bei gewöhnlichem Drucke kaum auf Zinkäthyl einzuwirken. Selbst nach längerem Sieden beider Körper blieb die Hauptmasse derselben unverändert. Im kaltgehaltenen Rohre hatte sich kaum eine Spur einer Flüssigkeit abgesetzt und aus dem vorgeschlagenen Brom vermochten wir nur wenige Tropfen einer Flüssigkeit abzuscheiden, die zur Untersuchung nicht ausreichten. Wir müssen es vorläufig unentschieden lassen, ob dieselbe eine Folge einer geringen Zersetzung ist, oder vielleicht durch Verunreinigungen des Chlorkohlenstoffs, Spuren von Wasser und dergleichen hervorgerufen ist.

Laboratorium zu Göttingen, den 11. August 1862.

---

*) Diese Annalen CXXIII, 204.

Untersuchungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

11. Ueber ein Zersetzungsproduct des Salicylsäureanhydrids bei der Destillation;

von *C. Märker.*

In Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie ist S. 914 ein Körper C_6H_4O erwähnt, der bei trockener Destillation des Salicylsäureanhydrids auftritt; diesen habe ich etwas genauer untersucht.

Das Salicylsäureanhydrid wird in kleinen Retorten der Destillation unterworfen und das unter 300° Uebergehende (aufser C_6H_4O vorzüglich Phenylalkohol enthaltend) für sich aufgefangen; über 300° tritt im Destillat ein terpentinartiges, noch nicht näher untersuchtes Product auf. Der Phenylalkohol wird gröfstentheils durch Erwärmen entfernt und die zurückbleibende Verbindung C_6H_4O durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Sie besteht aus weifsen, seideglänzenden Nadeln, löst sich nicht oder sehr wenig in Wasser und Aether, in 125 Thl. Weingeist von 0,801 spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur und leichter in kochendem Weingeist; sie schmilzt bei 103°. Die Analyse ergab :

1)	0,311 Grm.	gaben	0,893 CO_2	und	0,1815 H_2O.	
2)	0,1995 „	„	0,5715 „	„	0,0855 „	
3)	0,1915 „	„	0,5440 „	„	0,0795 „.	

Berechnet nach der Formel C_6H_4O		gefunden 1)	2)	3)
C	78,3	78,3	78,0	77,8
H	4,4	4,6	4,3	4,6
O	17,3	—	—	—
	100,0.			

Wird zu den mit Wasser übergossenen Krystallen Brom gefügt, so verschwindet die Farbe des letzteren rasch; die Analyse eines Productes, welches durch Erwärmen mit Wasser und überschüssigem Brom im offenen Rohre erhalten war, zeigte jedoch das Vorhandensein von noch unveränderter Verbindung C_6H_4O an, und nur durch mehrstündiges Erhitzen mit Brom auf 100° im zugeschmolzenen Rohre gelang es, die reine Verbindung C_6H_3BrO zu gewinnen. Nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist (in welchem sie weit schwerer löslich ist, als die nicht gebromte Verbindung) besteht sie aus weifsen Nadeln, die sich bei gewöhnlicher Temperatur kneten lassen und bei 195° schmelzen.

1) 0,1835 Grm. lieferten 0,2880 CO_2 und 0,0350 H_2O.

2) 0,1820 „ „ 0,0985 Grm. AgBr.

Berechnet nach der Formel C_6H_3BrO		Gefunden
C	42,1	42,8
H	1,7	2,1
Br	46,7	46,5
O	9,5	—
	100,0.	

Die Nitroverbindung $C_6H_3(NO_2)O$ bildet sich bei mehrtägiger Berührung des Körpers C_6H_4O mit der concentrirtesten Salpetersäure; er löst sich allmälig in der Salpetersäure, Wasser fällt dann eine harzige Masse, die

unter siedendem Alkohol schmilzt und sich nur sehr schwierig darin löst. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung krystallisirt die Nitroverbindung in weifsen, bei 150⁰ schmelzenden Nadeln heraus.

0,2345 Grm. lieferten 0,4615 CO_2 und 0,053 H_2O.

Berechnet nach der Formel $C_6H_3(NO_2)O$		Gefunden
C	52,5	53,6
H	2,2	2,5
N	10,2	—
O	35,1	—
	100,0.	

Aus der Nitroverbindung entsteht bei mehrtägigem Erwärmen mit weingeistigem Schwefelammonium eine in schönen gelben Nadeln krystallisirende Base NH_2, C_6H_3O, die sich schwierig in Wasser, leicht in Weingeist, namentlich in der Siedhitze löst.

0,1415 Grm. lieferten 0,341 CO_2 und 0,0645 H_2O.

Berechnet nach der Formel NH_2, C_6H_3O		Gefunden
C	67,3	66,5
H	4,7	5,0
N	13,1	—
O	14,9	—
	100,0.	

Die Base bildet mit Chlorwasserstoffsäure ein in Wasser und Weingeist leicht lösliches Salz, in dessen Lösung Platinchlorid einen gelben krystallinischen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag hervorbringt.

0,461 Grm. lieferten 0,4005 CO_2 und 0,093 H_2O.

0,2485 „ „ 0,080 Pt.

Berechnet nach der Formel $NH_2, \Theta_6H_3\Theta, HCl, PtCl_2$		Gefunden
Є	23,0	23,2
H	1,9	2,2
N	4,4	—
Θ	5,1	—
Cl	34,0	—
Pt	31,4	32,0
	100,0.	

Die Verbindung $Є_6H_4Θ$ löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt; erhitzt man jedoch die Lösung anhaltend auf 150°, so bringt Wasser keinen Niederschlag mehr hervor und nach der Neutralisation mit kohlensaurem Baryum liefert das Filtrat beim Verdunsten kleine Warzen des Baryumsalzes einer Sulfosäure.

Zu weiteren Versuchen fehlte es mir an Substanz; auch konnte ich von jeder Verbindung nur etwa 1 Grm. darstellen, eine Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren war daher nicht möglich, und daraus erklären sich die zuweilen nicht unbedeutenden Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen.

Ueber die Toluylreihe;

von *S. Cannizzaro* *)

In einer früher **) veröffentlichten Mittheilung über die zwei isomeren Toluylsäuren habe ich ausgesprochen, dafs die

*) Compt. rend. LIV, 1225.

**) Diese Annalen CXIX, 253. *D. R.*

aus Cyanbenzyl dargestellte Alphatoluylsäure nicht die wahre homologe Säure zur Benzoësäure sei. Ich gründete diese Ansicht auf die Eigenschaften des Aldehyds, welches man aus der Alphatoluylsäure erhält. Ich kann jetzt noch hinzufügen, dafs bei der Einwirkung der Salpetersäure auf dieses Aldehyd eine Säure entsteht, welche nicht der Toluylreihe angehört. Diese Säure enthält nämlich C_7 und scheint ein Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure zu sein. Hält man diese Thatsache mit der von Strecker und Möller beobachteten zusammen, dafs nämlich die Alphatoluylsäure selbst zu dem Aldehyd der Benzoësäure umgewandelt werden kann, so werden wir zu der Schlufsfolgerung geführt, dafs die Alphatoluylsäure noch nicht aus der Benzoëreihe herausgetreten ist.

Bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft fehlt uns somit jedes Mittel, von dieser Reihe zu der nächst höheren homologen überzugehen. Rossi ist seinerseits durch die Untersuchung der Säure, welche er aus dem Cyancuminyl erhielt, zu einer analogen Schlufsfolgerung geführt worden. Diese Säure scheint nicht aus der Cuminsäurereihe herausgetreten zu sein.

Ich beabsichtige, die Untersuchung der Cyanverbindungen der Alkoholradicale fortzusetzen. Ich beschränke mich zunächst auf die Darlegung des Resultats von Versuchen, welche zeigen, dafs die mit der Benzoësäure eigentlich homologe Säure Noad's Toluylsäure ist, welche man durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Cymol erhält. Noad's Toluylsäure ist von der Alphatoluylsäure bezüglich der Löslichkeit, der Krystallisation und des Schmelzpunktes verschieden; der Siedepunkt scheint bei beiden Säuren nahezu derselbe zu sein. Ich habe den Schmelzpunkt der (Noad'schen) Toluylsäure zu 77 bis 79° bestimmt; der der Alphatoluylsäure liegt bei 76,5°. Als constante Siedetemperatur der Toluylsäure fand

ich 264°; unter ganz denselben Umständen scheint die Alpha-toluylsäure um 2 bis 3° niedriger zu sieden. Wenn mir eine gröfsere Menge beider Säuren zu Gebote steht, werde ich die Siedepunkte derselben noch genauer vergleichen.

Wie verschieden die beiden Säuren constituirt sind, zeigt sich deutlicher nach der Umwandlung derselben zu den entsprechenden Aldehyden. Ich habe bereits angegeben, dafs das nach Piria's Verfahren dargestellte Aldehyd der Alphatoluylsäure keine Analogie mit dem Aldehyd der Benzoësäure zeigt; im Gegentheil verhält sich das in derselben Weise aus Noad's Toluylsäure dargestellte Aldehyd wie eine mit dem Bittermandelöl wirklich homologe Verbindung.

Durch Destillation eines Gemenges von toluylsaurem und ameisensaurem Kalk erhält man nämlich ein Oel, in welchem eine Substanz enthalten ist, die sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron unter Bildung einer gut krystallisirenden Verbindung vereinigt. Durch Isoliren dieser Verbindung, Lösen derselben in heifsem Wasser und Behandeln der Lösung mit kohlensaurem Alkali erhält man ein aufschwimmendes farbloses Oel, welches das wahre Aldehyd der Toluylsäure, $\text{Є}_8\text{H}_8\text{Θ}$, ist. Dieses Aldehyd riecht pfefferartig; es siedet ohne Zersetzung constant bei 204°. In Berührung mit der Luft verwandelt es sich eben so rasch in Toluylsäure, wie das Bittermandelöl in Benzoësäure. Bei Behandlung mit einer alkoholischen Kalilösung wird es zu toluylsaurem Kali und Toluenylalkohol. Die aus dem so erhaltenen Kalisalz abgeschiedene Toluylsäure zeigt dieselbe Zusammensetzung, denselben Schmelzpunkt und denselben Siedepunkt, wie die Noad'sche Toluylsäure; sie zeigt nur in so fern ein etwas anderes Verhalten, als sie beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in dicken harten Krystallen krystallisirt, während die Noad'sche Toluylsäure, wenn auch durch wieder-

holtes Umkrystallisiren gereinigt, immer nur dünne biegsame Nadeln giebt.

Der Toluenylalkohol $C_8H_{10}O$, welchen ich durch die Behandlung des Aldehyds mit alkoholischer Kalilösung dargestellt habe, wurde durch Pressen zwischen Papier und wiederholte Destillationen gereinigt. Er zeigt folgende Eigenschaften. Er ist ein weifser, in Nadeln krystallisirender Körper; er schmilzt zwischen 58,5° und 59,5°; er siedet ohne Zersetzung constant bei 217°. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in siedendem; er scheidet sich bei dem Abkühlen der letzteren Lösung zuerst in kleinen Oeltröpfchen ab, welche dann zu feinen Nadeln erstarren. Er ist leicht löslich in Alkohol und in Aether. Mit gewöhnlicher Salpetersäure mäfsig erhitzt wird er zu dem Aldehyd der Toluylsäure, welches man durch Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron reinigt.

Wird der geschmolzene Toluenylalkohol der Einwirkung eines Stroms von Chlorwasserstoffgas ausgesetzt, so bilden sich Wasser und ein Oel, welches letztere der Chlorwasserstoffsäureäther des Toluenylalkohols oder Chlortoluenyl C_8H_9Cl ist; die Einwirkung geht vor sich gemäfs der Gleichung :

$$C_8H_{10}O + HCl = C_8H_9Cl + H_2O.$$

Ich habe auf diesen Aether C_8H_9Cl Cyankalium in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad einwirken gelassen; es bildete sich Chlorkalium. Nach Verdunstenlassen des Alkohols und Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, welches Cyantoluyl C_8H_9Cy sein mufs. Ohne mich mit der Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindung aufzuhalten, unterwarf ich es der Einwirkung alkoholischer Kalilösung im Wasserbad, unter Anwendung

eines Apparats, welcher den verdampfenden Alkohol verdichtete und zurückfliefsen liefs. Sobald sich kein Ammoniak mehr entwickelte, setzte ich Wasser zu, dampfte zur Entfernung des gröfsten Theils des Alkohols ein, filtrirte die Lösung und setzte dem Filtrat Chlorwasserstoffsäure zu; es schied sich eine Säure $\text{G}_9H_{10}\Theta_2$ aus, welche die nächst höhere homologe Säure zur Alphatoluylsäure ist.

Es geht aus den hier in Kürze dargelegten Versuchen hervor, dafs die Noad'sche Toluylsäure, das Aldehyd und der Alkohol, welche beide letztere Substanzen man von jener Säure ausgehend erhält, die homologen Glieder zur Benzoësäure, dem Aldehyd derselben und dem entsprechenden Alkohol sind; dafs aber immer noch, wenigstens für die mit den aromatischen Säuren zusammenhängenden Reihen, die Aufgabe ungelöst ist, von einer Reihe in die nächst höhere homologe überzugehen, da die Bearbeitung der Cyanverbindungen der Alkoholradicale nicht zu diesem Ziele führt.

Ausgegeben den 8. November 1862.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIV. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von L. Carius, a. o. Professor zu Heidelberg.

15. Ueber Aethylenmonosulfhydrat und die Isäthionsäure;

von *L. Carius.*

Dem Aethylenalkohol entspricht, wie ich schon früher*) andeutete, auch ein Oxysulfhydrat von der Zusammensetzung $\begin{matrix}\Theta\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}G_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right.$.

Ich habe diesen Körper, den ich *Aethylenmonosulfhydrat* nennen will, in der analogen Weise erhalten, wie das Glycerinmonosulfhydat, nämlich durch Zersetzung des Aethylenoxychlorides**) mit überschüssigem Kaliumsulfhydrat :

*) Diese Annalen Bd. CXXII, 71.

**) Aethylenoxychlorid habe ich dargestellt durch Erwärmen im Wasserbade im Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr von Aethylenalkohol mit Halbchlorschwefel in geringem Ueberschufs; es findet dann folgende Reaction statt :

$$\left(\Theta_2\left\{\begin{matrix}G_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right.\right)_2 + (Cl_2S_2)_2 = \left(\begin{matrix}\Theta\\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}G_2H_4\\ H\end{matrix}\right.\right)_2 + (ClH)_2 + S\Theta_2 + S_3;$$

wird der Halbchlorschwefel nicht gleich Anfangs in kleinem Ueberschufs angewandt, so entsteht neben dem Oxychlorid noch

$$\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_4 \\ H\end{matrix}\right. + \left(S\left\{\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right.\right)_2 = \begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_4 \\ HK\end{matrix}\right. + SH_2 + KCl$$

Die Methode der Darstellung des neuen Sulfhydrates ist genau dieselbe, wie die des Glycerinmonosulfhydrates*); wegen des niedrigeren Siedepunktes des Aethylenoxychlorides mufs aber das Sieden der alkoholischen Lösung im Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr vorgenommen werden, und es darf nur etwa $^1/_4$ Stunde unterhalten werden, nach welcher Zeit die Ausscheidung des Chlorkaliums beendigt ist. Die vom Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet man nach dem Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure bei 30–40° in einer flachen Schale, bis sich eine ölige Flüssigkeit abscheidet; darauf löst man den Rückstand in kaltem Wasser, wascht das ausgeschiedene Sulfhydrat mit wenig Wasser, löst in wenig verdünntem Alkohol, filtrirt, wenn nöthig, und dampft diese Lösung im luftverdünnten Raume ab. Der Rückstand ist reines Aethylenmonosulfhydrat, vorausgesetzt, dafs man bei der Darstellung zu langes Erhitzen und beim Abdampfen der erhaltenen Lösung eine zu hohe Temperatur vermieden hat.

Aethylenmonosulfhydrat ist eine farblose Flüssigkeit von der Consistenz des gewöhnlichen Aethylenalkohols; sie riecht eigenthümlich schwach nach Mercaptan und ist specifisch schwerer als Wasser. Sie löst sich in reinem Wasser wenig, in solchem, dem nur wenige Procente Alkohol zugesetzt sind, dagegen sehr leicht, in reinem Aether sehr wenig.

---

eine in Wasser unlösliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit (ein schwefligsauer Aether?). Man erhitzt bis zur Beendigung der Gasentwickelung, löst das Oxychlorür in Aether, giefst vom Schwefel ab, schüttelt mit feuchtem kohlensaurem Kali und destillirt, nachdem vorher der Aether im Wasserbade abdestillirt war. Die Ausbeute an reinem Oxychlorid ist nahezu die der Theorie entsprechende.

*) Diese Annalen Bd. CXXIV, 222.

Die analytischen Resultate sind :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,3456 Grm. Substanz 0,3925 Kohlensäure und 0,2411 Wasser erhalten; durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre aus 0,2542 Grm. Substanz 0,7577 schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\S\end{matrix}\right\{\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}$
Kohlenstoff	30,96	30,77
Wasserstoff	7,75	7,69
Schwefel	40,95	41,02
Sauerstoff	—	20,52
		100,00

Da das Aethylenmonosulfhydrat nur 1 At. S enthält, so mufs meiner früheren Voraussetzung zufolge auch nur 1 At. H direct durch Umlegung mit Salzen durch Metall vertreten werden, obgleich 2 At. überhaupt vertretbaren Wasserstoffes vorhanden sind. Auch hier findet diese Beziehung vollkommen statt; die Lösung des Sulfhydrates wird durch die Salze der s. g. schweren Metalle flockig gefällt; die Niederschläge werden besonders bei der Blei-, Quecksilber- und Silberverbindung rasch körnig und erweichen sämmtlich unter 100° zu zähen klebrigen Massen; nur die Quecksilberverbindung schmilzt zu einer obgleich sehr zähen Flüssigkeit. Die Quecksilberverbindung ist weifs, ziemlich löslich in starkem Alkohol und scheidet sich aus dieser Lösung bei langsamem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in langen fadenartig gekrümmten Krystallnadeln ohne bestimmbare Form ab.

Die Zinkverbindung ist weifs, die Kupferverbindung schmutzig-blaugrün, die Bleiverbindung hellgelb, die Silberverbindung gelblich. Alle sind in Wasser und Säuren nicht, in Alkohol ziemlich löslich und werden durch Kaliumsulfhydrat leicht zerlegt.

Die Analyse der Quecksilberverbindung ergab :

Durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre wurden aus 0,5645 Grm. Substanz 0,7353 schwefelsaurer Baryt erhalten, und durch Glühen mit kohlensaurem Natron aus 0,6768 Substanz 0,3908 Quecksilber.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\right\{\begin{matrix}C_2H_4 \\ HHg\end{matrix}$
$C_2H_5\Theta$	—	25,44
Schwefel	17,88	18,07
Quecksilber	56,75	56,49
		100,00

Aethylenmonosulfhydrat wird durch Salpetersäure sehr leicht oxydirt; mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure im Wasserbade langsam erwärmt färbt es sich rasch roth, entwickelt rothe Dämpfe und löst sich sehr bald auf. Der nach dem Abdampfen bleibende Rückstand wird durch Auflösen in Wasser und nochmaliges Abdampfen von der Salpetersäure befreit, und so ein farbloser, dickflüssiger, sehr saurer Rückstand erhalten, der fast reine *Isäthionsäure* mit nur Spuren von Schwefelsäure und Oxalsäure ist, welche letzteren nur dann in gröfserer Menge entstehen, wenn bei der Oxydation zu concentrirte Salpetersäure angewandt war. Zur Entfernung dieser Verunreinigung neutralisirt man die warme wässerige Lösung des Abdampfrückstandes mit kohlensaurem Blei und scheidet aus der Lösung des Bleisalzes das Blei durch Schwefelwasserstoff ab. Durch Abdampfen des Filtrates erhält man die reine Säure als farblose zähe Flüssigkeit, die auch nach mehrtägigem Stehen im luftverdünnten Raume nichts Krystallinisches zeigt.

Um die Identität dieser Säure mit der Isäthionsäure nachzuweisen, wurde durch Neutralisation mit den kohlensauren Salzen das Baryum- und das Kaliumsalz dargestellt. Andererseits waren dieselben Salze aus durch Kochen der Lösung von Aethionsäureanhydrid in Wasser erhaltener Isäthionsäure dargestellt. Die beiden Kaliumsalze zeigten wie die beiden

Baryumsalze gleiche Krystallformen, soweit sich darüber ohne Messung der Krystalle, die nicht möglich war, entscheiden liefs, was am besten durch das Mikroscop gelang; die beobachteten Formen sind die bekannten. Die Salze der aus Aethylenmonosulfhydrat erhaltenen Säure liefsen sich nach dem Trocknen bei 100° auf 300° etwa erhitzen, ohne Gewichtsverlust zu erleiden; das Baryumsalz gab folgende analytische Resultate :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,5688 Grm. Substanz 0,2540 Kohlensäure und 0,1279 Wasser erhalten, und durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre aus 0,2885 Grm. Substanz direct 0,1754 und durch Fällung des Filtrates durch Chlorbaryum noch 0,1790 schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_2H_5BaSO_4$
Kohlenstoff	12,17	12,40
Wasserstoff	2,50	2,58
Baryum	35,74	35,40
Schwefel	16,87	16,54
Sauerstoff	—	33,08
		100,00

Das Aethylenmonosulfhydrat wird also durch Oxydation einfach in Isäthionsäure*) übergeführt, indem, wie ich erwartet hatte, auf das 1 At. S desselben 3 At. O aufgenommen werden. Die Isäthionsäure besitzt daher auch jedenfalls eine der äthylschwefligen Säure ähnliche Constitution. Um diefs noch weiter zu prüfen, habe ich isäthionsaures Baryum, aus Aethionsäure dargestellt, mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid destillirt, mit der Vorsicht, dafs sie als inniges Gemenge sehr allmälig erhitzt wurden; dabei entweicht Salzsäuregas und destillirt ein Gemenge von Phosphoroxychlorid, Chlorthionyl und einer wie Aethylenchlorür riechenden flüch-

*) Aethylensulfid, SC_2H_4, wird wahrscheinlich durch Oxydation ebenfalls Isäthionsäure liefern, und, da es leicht darstellbar ist, vielleicht zur Darstellung derselben in gröfserem Mafsstabe dienen können.

tigen Flüssigkeit. Die Reaction findet also statt nach der Gleichung

$$C_2H_4HBaSO_4 + (PCl_5)_2 = ClH + Cl_2C_2H_4 + ClBa + Cl_2SO + (Cl_3PO)_2$$

Da bei dieser Reaction keine nachweisbare Menge von Chlorsulfuryl gebildet wird, so ist dadurch die Abstammung der Isäthionsäure von der schwefligen Säure und dem Aethylenalkohol anstatt von der Schwefelsäure und dem Aethylalkohol nachgewiesen, ebenso wie durch ihre Entstehung mit Aethylenmonosulfhydrat; und den einfachsten Ausdruck für diese Entstehungs- und Zersetzungsweise liefert eine Formel, welche die Isäthionsäure als erste Aethersäure der schwefligen Säure und des Aethylenalkohols darstellt; die Disulfätholsäure ist der zweite solche saure Aether :

$$O_3\begin{cases}SO\\ C_2H_4\\ H(H)\end{cases}, \qquad O_4\begin{cases}(SO)_2\\ C_2H_4.\\ H_2\end{cases}$$

Da die Säuren die Zusammensetzung von Aethylenalkohol + dem Anhydrid der schwefligen Säure haben und die analoge Zusammensetzung bei allen Körpern wiederkehrt, die in ähnlicher Weise sich der schwefligen Säure anschliefsen, gleichviel ob von einem Alkohol oder einer Säure abstammend, so schlage ich vor, für alle diese sehr zahlreichen und verschiedenartig benannten Körper darauf gestützt eine gemeinsame Benennung zu gründen. Danach sind dann die beiden oben genannten Säuren als glycolmono- und glycoldischweflige Säure, oder auch als äthylenmono- und äthylendischweflige Säure zu bezeichnen, die Essigschwefelsäure als glycoxylschweflige Säure u. s. f.

Bei der Darstellung von Aethylenmonosulfhydrat ist, wie oben erwähnt, langes Kochen oder Abdampfen bei höherer Temperatur sorgfältig zu vermeiden, indem nämlich das Aethylenmonosulfhydrat dabei eine ganz ähnliche Zersetzung erleidet, wie ich sie für die Glycerinsulfhydrate aufgefunden habe; nur

scheint sie hier noch viel leichter statt zu finden. Verfährt man wie oben für die Darstellung von Aethylenmonosulfhydrat angegeben, dampft aber die vom Chlorkalium abfiltrirte, mit Salzsäure neutralisirte Lösung unter gelindem Sieden des Alkohols bis zur Entfernung des letzteren ab, so erstarrt die ausgeschiedene ölige Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen weifsen Masse, die gewöhnlich noch etwas unverändertes Sulfhydrat einschliefst, und durch Waschen mit sehr verdünntem kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Dafs bei der Entstehung dieser Substanz aus dem Aethylenmonosulfhydrat die Elemente von Schwefelwasserstoff austreten, wurde nachgewiesen durch längeres Kochen einer Lösung von reinem Sulfhydrat in Alkohol, wobei unter Entwickelung von erheblichen Mengen Schwefelwasserstoffgas dieselbe Substanz entstand, obwohl in weniger reichlicher Menge, ohne Zweifel, da hier die Temperatur weniger hoch war, als bei dem ersten Versuche.

Die neue Verbindung krystallisirt aus Alkohol in mikroscopischen, zu Häufchen vereinigten sehr feinen Nadeln, schmilzt unter 60° und löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Ihre Analyse lieferte Zahlen, welche mit der angenommenen Formel nicht sehr genau stimmen, aber auch keine andere wahrscheinlicher machen; der Grund ist wohl nur eine kleine Verunreinigung durch Aethylenmonosulfhydrat.

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,2140 Grm. Substanz 0,3061 Kohlensäure und 0,1556 Wasser erhalten, durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre aus 0,3404 Grm. Substanz 0,6495 schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\begin{matrix}\Theta_2\\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	39,00	39,33
Wasserstoff	8,08	8,20
Schwefel	26,81	26,22
Sauerstoff	—	26,25
		100,00

Diese Substanz ist daher ein dem von Lourenço*) zuerst dargestellten Diäthylenalkohol entsprechendes Sulfhydrat; das Diäthylenmonosulfhydrat, und entsteht nach der Gleichung :

$$\left(\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_4 \\ H_2\end{matrix}\right.\right)_2 = SH_2 + \begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(C_2H_4)_2 \\ H_2\end{matrix}\right. .$$

Die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Metallsalze gefällt und die entstandenen Metallverbindungen zeigen ähnliche Farben und Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des Aethylenmonosulfhydrates.

Das Diäthylenmonosulfhydrat wird von verdünnter Salpetersäure sehr leicht oxydirt und dabei in eine Säure verwandelt, welche ein leicht lösliches Blei- und Baryumsalz bildet, die nur undeutlich in mikroscopischen Blättchen krystallisiren.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Baryumsalzes gab : durch Verbrennung mit chromsaurem Blei aus 0,5263 Grm. Substanz 0,2995 Kohlensäure und 0,1350 Wasser, und durch Glühen an der Luft aus 0,4051 Grm. Substanz 0,2422 schwefelsauren Baryt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}S\Theta \\ (C_2H_4)_2 \\ Ba_2\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	15,52	15,73
Wasserstoff	2,85	2,62
Baryum	44,25	44,91
Schwefel	—	10,49
Sauerstoff	—	26,25
		100,00

Die Untersuchung konnte wegen Mangels an Material nicht weiter fortgesetzt werden; die Analyse des Baryumsalzes zeigt indessen, dafs die Säure nach folgender Gleichung entstanden ist :

$$\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(C_2H_4)_2 \\ H_2\end{matrix}\right. + \Theta_3 = \Theta_4\left\{\begin{matrix}S\Theta \\ (C_2H_4)_2 \\ H_2\end{matrix}\right.$$

und dafs sie zweibasisch ist, wie die Isäthionsäure, aber beide At. H leicht gegen Metall austauscht.

*) Diese Annalen CXIII, 253.

16. Synthese mehrsäuriger Alkohole;

von *L. Carius.*

Die mehrsäurigen Alkohole zeigen eine sehr einfache Beziehung ihrer Zusammensetzung zu gewissen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoffsuperoxyd :

$$C_2H_4 + \Theta_2H_2 = \Theta_2\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right. \quad \text{Aethylenalkohol}$$

$$C_3H_4 + \Theta_2H_2 + \Theta H_2 = \Theta_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right. \quad \text{Glycerin}$$

$$C_6H_6 + (\Theta_2H_2)_3 = \Theta_6\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right. \quad \text{Traubenzucker (?)}$$

Eine ähnliche Beziehung findet statt zwischen den ihnen correspondirenden Oxychloriden und gewissen Kohlenwasserstoffen mit Unterchlorigsäurehydrat :

$$C_2H_4 + \Theta\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right. \quad \text{Aethylenoxychlorid}$$

$$C_3H_4 + \Theta\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}\left\{C_3H_5\right. \quad \text{Epichlorhydrin}$$

$$C_6H_6 + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right.\right)_3 = \begin{matrix}\Theta_3\\Cl_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right. \quad \text{Phenylentrioxychlorid.}$$

Ich vermuthete, dafs diese Verbindungen sämmtlich durch directe Addition den eben gegebenen Gleichungen nach dargestellt werden könnten, und habe diese Vermuthung zum Theil schon vollkommen bestätigt gefunden, so weit sie nämlich die directe Addition des Unterchlorigsäurehydrates betrifft. Die Untersuchung über die directe Addition des Wasserstoffsuperoxydes war mit grofsen Schwierigkeiten verbunden, die ich aber jetzt ebenfalls überwunden zu haben glaube. Auch die Untersuchung über die Oxychloride ist erst theilweise beendigt; das hohe In-

teresse, was sich an die Synthese so complicirter organischer Körper knüpft, und die Möglichkeit der künstlichen Darstellung des *Zuckers* schienen mir indessen eine vorläufige Veröffentlichung anzurathen, wobei ich mich allein auf das Aethylen beschränken kann.

Eine concentrirte Lösung von 1 Mol. reiner unterchloriger Säure in Wasser absorbirt bei öfterem Schütteln in verschlossenen Gefäfsen 1 Mol. Aethylen in einigen Stunden vollständig; der Geruch nach unterchloriger Säure verschwindet. Die wässerige Lösung mit Aether geschüttelt, die ätherische Flüssigkeit über kohlensaurem Kali entwässert, filtrirt und destillirt, gab eine farblose, leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit von 128° Siedepunkt; die Analyse derselben gab Resultate, welche sehr gut mit der Formel $\begin{matrix} \Theta \\ Cl \end{matrix} \left\} \begin{matrix} \mathrm{G_2H_4} \\ H \end{matrix} \right.$ übereinstimmen; die Dampfdichte derselben wurde im Mittel zu 2,80 gefunden, berechnet ist sie 2,79. Die Identität dieser durch directe Addition von Unterchlorigsäurehydrat an Aethylen erhaltenen Flüssigkeit mit dem bekannten Oxychloride des Aethylens unterliegt daher keinem Zweifel mehr. Diese Flüssigkeit ist aufserdem das einzige Product der Einwirkung von Unterchlorigsäurehydrat auf Aethylen.

Nach Beendigung der oben angedeuteten Untersuchungen werde ich ausführliche Mittheilungen folgen lassen.

Ueber die drei letzten Glieder der Reihe der Bromverbindungen der gebromten Aethylene;

von *Reboul* *).

Sawitsch hat beobachtet, dafs die Bromverbindung des gebromten Aethylens, C_4H_3Br, Br_2, bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung zu Bromwasserstoffsäure, die sich mit dem Kali vereinigt, und zweifach-gebromtem Aethylen gespalten wird, und dafs sich aufserdem ein flüchtiges selbstentzündliches Product von unbekannter Natur bildet, wie auch eine kleine Menge eines der Acetylenreihe angehörenden Körpers, sofern die während der Einwirkung sich entwickelnden Dämpfe, wenn man sie durch eine ammoniakalische Kupferoxydullösung streichen läfst, einen dunkelrothen, nach seinen Eigenschaften der Acetylen-Kupferverbindung ähnlichen Niederschlag geben.

Ich habe die Reaction, welche diesen Körper entstehen läfst, untersucht. Wenn man die Bromverbindung des gebromten Aethylens tropfenweise in einen Ueberschufs von siedender alkoholischer Kalilösung fallen läfst, die in einem Kolben enthalten ist aus welchem man vorher durch kurz andauerndes Kochen die Luft ausgetrieben hat, und die bei der Einwirkung entstehenden Dämpfe von dem beigemischten Alkohol und (bei 88° siedendem) zweifach-gebromtem Aethylen in der Art reinigt, dafs man sie in zwei oder drei Waschflaschen, in welchen man die Luft durch Kohlensäure ersetzt hat, durch Wasser streichen läfst : so erhält man eine erhebliche Menge eines Gases, welches man über Quecksilber aufsammeln und mittelst wässerigen Kali's von Kohlensäure

---

*) Compt. rend. LIV, 1229 und (vollständiger) Institut 1862, 218.

befreien kann. 20 Cubikcentimeter der Bromverbindung geben etwa 1,5 Liter eines gasförmigen Productes, welches sich, wenn es in etwas beträchtlicher Menge mit der Luft in Berührung kommt, von selbst entzündet und durch ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür oder von salpetersaurem Silber vollständig absorbirbar ist. Dieses Gas ist ein Gemische von Acetylen und einer neuen Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und wie der Phosphorwasserstoff selbstentzündlich ist; und zwar ist diese Verbindung Nichts Anderes als gebromtes Acetylen.

Die Neigung des Acetylens und seines Brom-Substitutionsproductes, wieder in die Reihe des Aethylens, aus welcher sie herstammen, überzugehen, ist so grofs, dafs man jene Körper nur mit überschüssigem Brom in Berührung zu bringen braucht, um sie sofort 4 At. Brom absorbiren und sogleich die zwei vorletzten Glieder der Reihe der Bromverbindungen der gebromten Aethylene, $C_4H_2Br_2$, Br_2 und C_4HBr_3, Br_2, bilden zu lassen.

Läfst man das erhaltene und in der angegebenen Art gewaschene Gasgemische durch Brom streichen, welches sich mit Wasser überschichtet in einer von kaltem Wasser umgebenen Glasröhre befindet (denn wenn man Brom für sich anwendet und nicht abkühlt, tritt bald Entzündung und Zerstörung der bromhaltigen Producte ein), so läfst die bei der Absorption des Gases durch das Brom resultirende und von einem Ueberschufs des letzteren mittelst wässerigen Kali's befreite Flüssigkeit oft, wenn die Temperatur hinlänglich niedrig ist, in reichlicher Menge ein krystallinisches Product sich ausscheiden, welches man durch Umkrystalliren aus Alkohol reinigt. Dieser Körper ist die Bromverbindung des dreifach-gebromten Aethylens, C_4HBr_3, Br_2 :

gefunden :	5,51 pC. C;	0,37 pC. H;	94,25 pC. Br;
berechnet :	5,64 „ „	0,25 „ „	94,11 „ „

Dieser Körper riecht campherartig; er schmilzt gegen 48 bis 50° wie der Einfach-Bromkohlenstoff, aber während der letztere aus seiner alkoholischen Lösung in Form perlmutterglänzender Schuppen krystallisirt, scheidet sich der andere aus seiner Lösung in siedendem Alkohol in schönen Prismen aus, welche, wenn man die Krystallisation bei freiwilligem Verdunsten vor sich gehen läfst, nahezu 1 Centimeter Länge erreichen können. Uebrigens wird er durch die Wärme zersetzt, während diese den Einfach-Bromkohlenstoff verflüchtigt. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, namentlich in den siedenden Flüssigkeiten.

Das flüssige Product (α), welches über der ausgeschiedenen Bromverbindung des dreifach-gebromten Aethylens steht, ist eine Auflösung dieses Körpers in der Bromverbindung des zweifach-gebromten Aethylens; letztere Verbindung ist eine Flüssigkeit und löst die erstere mit grofser Leichtigkeit. Es ergab nämlich die Analyse :

Flüssigkeit α :	6,15 pC. C;	0,40 pC. H;	93,70 pC. Br;
C_4HBr_3, Br_2 :	5,64 „ „	0,25 „ „	94,11 „ „
$C_4H_2Br_2, Br_2$:	6,94 „ „	0,58 „ „	92,48 „ „

Die Erklärung dieser Thatsachen ist leicht, wenn man daran denkt, dafs in dem Acetylen wie in dem davon sich ableitenden Brom-Substitutionsproduct die Affinitäten der Gruppe C_4 nicht befriedigt sind. Damit sie es seien, müssen noch 4 At. Brom fixirt werden, wodurch direct

aus C_4H_2 die Bromverbindung des 2fach-gebromten Aethylens $C_4H_2Br_2, Br_2$
aus C_4HBr die Bromverbindung des 3fach-gebromten Aethylens C_4HBr_3, Br_2

entstehen.

Leitet man reines Acetylengas in Brom, so erhält man nur die erstere der beiden Bromverbindungen ohne eine Spur von der zweiten. In dem letzteren Falle scheidet sich jedoch aus der Bromverbindung des zweifach-gebromten Aethylens, in dem Augenblick, wo der Ueberschufs an Brom

durch Verdunsten eben verschwindet, eine äufserst geringe Menge eines in sehr dünnen Blättchen krystallisirenden, in dieser Bromverbindung unlöslichen, bei 100° nicht schmelzenden flüchtigen Productes ab, welches weder Einfach- noch Anderthalbfach-Bromkohlenstoff, noch die Bromverbindung des dreifach-gebromten Aethylens ist. Ich habe davon zu wenig gehabt, als dafs ich eine Analyse hätte ausführen können, aber ich denke später hierauf zurückkommen zu können.

Das für die eben besprochene Operation angewendete, 4 At. Brom fixirende Acetylen war aus der Bromverbindung des gebromten Aethylens nach einem Verfahren dargestellt, welches ich demnächst beschreiben werde. Man weifs andererseits, dafs Berthelot mit dem aus Aether dargestellten Acetylen unter denselben Umständen die Bromverbindung $C_4H_2Br_2$ erhalten hat. Beruht diese sonderbare Eigenschaft, einmal 4, einmal 2 At. Brom zu fixiren, auf der Anwesenheit einer Spur eines fremden Körpers in einem der beiden Acetylene, oder findet hier ein neuer Fall sehr merkwürdiger Isomerie statt? Diefs mufs durch spätere Versuche beantwortet werden; jetzt läfst sich darüber Nichts entscheiden.

Es ist bequemer, die Bromverbindung des zweifach-gebromten Aethylens durch directe Einwirkung von Brom auf (bei 88° siedendes) zweifach-gebromtes Aethylen darzustellen (das zweifach-gebromte Aethylen erhält man durch Rectification des flüssigen Productes, welches sich unten in der ersten Waschflasche findet, wenn man die Bromverbindung des gebromten Aethylens auf alkoholische Kalilösung einwirken läfst). Diese Verbindung hat das specifische Gewicht 2,88 bei 22°, ist unlöslich in Wasser, und zersetzt sich bei der Destillation theilweise unter Entwickelung von Brom- und Bromwasserstoffsäuredämpfen. Die Zusammensetzung $C_4H_2Br_4$ wurde festgestellt durch die Analyse :

gefunden : 6,9 pC. C; 0,7 pC. H; 92,4 pC. Br;
berechnet: 6,9 „ „ 0,6 „ „ 92,5 „ „

Wenn also überschüssiges Brom auf Acetylen oder das Brom-Substitutionsproduct desselben einwirkt, so fixiren sich 4 At. des ersteren auf 1 At. jeder der beiden Verbindungen; die Einwirkung ist vollständig, aber sie geht auch nicht weiter.

Erhitzt man jedoch die Bromverbindung des dreifach-gebromten Aethylens, oder ein Gemische von dieser und der Bromverbindung des zweifach-gebromten Aethylens, in zugeschmolzenen Röhren 15 bis 20 Stunden lang auf 100°, oder besser einige Stunden lang auf 180°, mit Brom und Wasser, so bildet sich Bromwasserstoffsäure und man findet an dem Boden der Röhre, nach dem Erkalten derselben, bei 100° nicht schmelzende Krystalle von Anderthalb-Bromkohlenstoff. Die an Brom noch reiche übrig bleibende Flüssigkeit scheidet, wenn man sie zum Verjagen des Broms dem freiwilligen Verdunsten überläfst, ein Gemenge von Anderthalb-Bromkohlenstoff und der Bromverbindung des dreifach-gebromten Aethylens aus, welche sich leicht mittelst Alkohol trennen lassen.

Das letzte Glied der Reihe ist ein in Alkohol und in Aether, selbst bei der Siedehitze dieser Flüssigkeiten, wenig löslicher Körper, löst sich aber leicht in Schwefelkohlenstoff und scheidet sich bei dem freiwilligen Verdampfen dieser Lösung in ziemlich dicken, durchsichtigen und harten Krystallen ab, welche gerade rectanguläre Prismen sind mit Abstumpfungen an zwei Kanten der Base und seitlich an den Kanten der Flächen.

Der Anderthalb-Bromkohlenstoff C_4Br_6 zersetzt sich bei dem Erhitzen ohne vorher zu schmelzen, gegen 200 bis 210° und zerfällt zu Brom und schmelzbarem flüchtigem Einfach-Bromkohlenstoff C_4Br_4. Wird dieser in zugeschmolzenen Röhren mit Brom auf 100° erhitzt, so wird er vollständig zu Anderthalb-Bromkohlenstoff. Sowohl was die Krystallform, als was die

hauptsächlichsten Eigenschaften betrifft, zeigt dieser Körper somit die vollständigste Analogie mit der entsprechenden Chlorverbindung. Die Analyse ergab :

gefunden :	4,6	pC.	C;	95,4	pC.	Br;
berechnet :	4,7	„	„	95,3	„	„.

Ueber die Verbindung des Acetylens mit Brom;

von *M. Berthelot* *).

Die neuen und interessanten Thatsachen, welche Reboul**) gefunden hat, und namentlich die Darstellung und Untersuchung der Bromverbindung $C_4H_2Br_4$, veranlassen mich zur Veröffentlichung der, von mir vor etwa 2 Jahren ausgeführten, Analysen der Bromverbindung des Acetylens $C_4H_2Br_2$. Ich habe diese letztere Verbindung dargestellt durch Einleiten eines Stroms von Acetylengas in Brom, welches mit Wasser überschichtet war. Das Acetylengas wurde entwickelt durch die Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf die Acetylen-Kupferverbindung; die letztere war dargestellt mit den durch Zersetzung des Aethers in einer rothglühenden Röhre erhaltenen Gasen. Das Brom war, im Vergleich zu dem ganzen Gewichte des einwirkenden Acetylens, in erheblichem Ueberschusse vorhanden; das Volum des Acetylengases überstieg niemals 3 bis 4 Liter. Wenn alles Gas eingewirkt hatte, so schied ich die entstandene Bromverbindung von dem über-

---

*) Institut 1862, 219.

**) Vergl. den vorhergehenden Aufsatz.

schüssig angewendeten Brom mittelst verdünnter wässeriger Kalilösung.

Ich habe in dieser Art mehrere Darstellungen ausgeführt. Immer erhielt ich eine neutrale farblose ölartige Bromverbindung, deren Geruch dem der Bromverbindung des Aethylens ähnlich war.

Die ohne weitere Reinigung analysirte Bromverbindung des Acetylens ergab mir 86,1 pC. Brom; nach der Formel $C_4H_2Br_2$ berechnen sich 86,0.

Bei einer anderen Darstellung unterwarf ich die Bromverbindung, nach vorgängigem Waschen mit Kali, der Destillation. Das Sieden begann gegen 130°. Einige Tropfen gingen hier über; dann stieg der Siedepunkt sehr rasch bis gegen 250°, während zugleich die Flüssigkeit eine grofse Menge Bromwasserstoffsäure entwickelte. Da sie sich zu verkohlen begann, so unterbrach ich die Operation. Die ersten, gegen 130° übergegangenen Tropfen enthielten 85,7 pC. Brom und bestanden somit aus reinem Acetylenbromür $C_4H_2Br_2$; der sodann gegen 250° übergegangene Theil enthielt nur 72,5 pC. Brom und war offenbar ein Zersetzungsproduct.

Diefs sind die von mir beobachteten Thatsachen. Zu ihrer Erklärung möchte ich annehmen, dafs bei meinen Versuchen nur die Verbindung $C_4H_2Br_2$ entstanden ist. Wie aus der Analyse des nicht destillirten Productes hervorgeht, hat diese Bromverbindung nahezu denselben Siedepunkt wie das Aethylenbromür; aber die zur Destillation nöthige Wärme scheint sie in eine polymere Substanz umzuwandeln, die nun nicht mehr unzersetzt destillirt werden kann. Die chlor- und bromhaltigen Derivate des Aethylens bieten schon drei oder vier Beispiele solcher Umwandlungen.

Welchen Werth auch diese Erklärung haben mag : die Bromverbindung des Acetylens $C_4H_2Br_2$ bietet uns ein neues Beispiel von Isomerie, denn sie hat dieselbe Zusammensetzung,

wie das zweifach-gebromte Aethylen, während die Eigenschaften, die Siedepunkte und die Entstehungsweisen ganz verschiedene sind. Der eine dieser Körper gehört der Acetylenreihe, der andere der Aethylenreihe an.

Die von Reboul dargestellte Bromverbindung $C_4H_2Br_4$ hingegen scheint, nach den von diesem Chemiker beobachteten Thatsachen, der Aethylenreihe anzugehören. Was noch aufzuklären bleibt, das ist, unter welchen Bedingungen bald die Bildung von $C_4H_2Br_2$, bald die von $C_4H_2Br_4$ vor sich geht.

Hier ist auch anzuführen, dafs diese beiden Bromverbindungen gleichzeitig von Perrot erhalten worden zu sein scheinen, als Dieser 1858 die bei der Zersetzung des Alkohols durch electrische Funken entstehenden Gase untersuchte*); wenigstens interpretire ich auf diese Art die von diesem Chemiker mitgetheilten Beobachtungen und Analysen. Er selbst hatte eine andere Interpretation gegeben, aber man kannte damals noch nicht die Anwesenheit des Acetylens unter den von ihm untersuchten Gasen.

Diese Veränderlichkeit in den Resultaten, welche das Acetylen bei der Einwirkung desselben Reagens ergiebt, findet sich unter verschiedenen anderen Umständen wieder. Ich habe schon angegeben, dafs dieses Gas, wenn man es mit einem gleichen Volum Chlor gemischt dem diffusen Licht aussetzt, bald unter Ausscheidung von Kohle rasch verbrennen, bald unter Bildung einer flüssigen, dem Aethylenchlorür vergleichbaren Verbindung $C_4H_2Cl_2$ langsam in Verbindung gehen kann. Ich habe auch beobachtet, dafs die Acetylschwefelsäure mit sehr ungleicher Beständigkeit erhalten werden kann.

---

*) Vgl. diese Annalen CVIII, 114. *D. R.*

Alle diese Thatsachen scheinen damit zusammenzuhängen, dafs das Acetylen namentlich in dem Augenblick, wo es in Verbindung eingeht, sehr leicht veränderlich ist.

Es ist mir, selbst bei 100°, nicht gelungen, das Acetylen mit Jod zu verbinden.

Ueber einige Derivate des Phenyls;

von *Rudolph Fittig.*

Erste Abhandlung.

Wenn man das Monobrombenzol mit Natrium behandelt, so bildet sich, wie ich in einer früheren Abhandlung *) zeigte, nach der Zersetzungsgleichung

$$2\,C_6H_5Br + 2\,Na = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + 2\,NaBr$$

ein schön krystallisirender Kohlenwasserstoff, den ich Phenyl nannte. Es gehört diese Verbindung offenbar zu der Gruppe von Kohlenwasserstoffen, welche wir allgemein mit dem Namen der Alkoholradicale bezeichnen; sie steht entweder zu der Carbolsäure, oder zu einem noch unbekannten, dem Benzalkohol homologen Alkohol in demselben Verhältnifs, in welchem das Aethyl zum gewöhnlichen Alkohol steht.

Ueber die Zersetzungsproducte der sogenannten Alkoholradicale haben wir bis jetzt nur sehr beschränkte Kenntnisse, und schon aus diesem Grunde schien mir ein genaueres Studium der Derivate des Phenyls von Interesse zu sein. Andererseits kennen wir aber eine Reihe von Verbindungen,

*) Diese Annalen CXXI, 361.

wie z. B. das Azobenzid, das Azoxybenzid, das Sulfobenzid, welche sämmtlich die Atomgruppe $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$ enthalten und welche demnach in naher Beziehung zum Phenyl zu stehen scheinen.

Bis jetzt habe ich nur die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Phenyl entstehenden Nitroverbindungen und die von diesen abgeleiteten Basen untersucht und dabei einige Resultate erhalten, welche mir besonders defshalb von Interesse zu sein scheinen, weil sie uns theils mit der gröfsten Evidenz beweisen, dafs die älteren Formeln der sogenannten Alkoholradicale verdoppelt werden müssen, und anderntheils uns auch Aufschlufs geben über die Constitution einer lange bekannten organischen Base, des Benzidins.

Wenn man kleine Quantitäten Phenyl in weiten Probirröhren, welche zum Zweck der Abkühlung in ein Gefäfs mit kaltem Wasser getaucht sind, mit rother rauchender Salpetersäure vorsichtig übergiefst, so färbt es sich vorübergehend schwarz und löst sich dann unter heftiger Reaction in der Säure auf. In wenigen Augenblicken erstarrt diese Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Erwärmt man jetzt, bis abermalige Lösung erfolgt ist, so erhält man beim Erkalten einen Brei schöner langer Nadeln. Diese bestehen hauptsächlich aus Dinitrophenyl $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_6H_4(NO_2)\end{matrix}\right\}$. Um dasselbe rein zu erhalten, filtrirt man es durch Schiefsbaumwolle ab, wascht anhaltend mit Wasser und kocht wiederholt und so lange mit kleinen Mengen Weingeist aus, als die Auszüge noch gelb gefärbt sind. Die zurückbleibende völlig weifse Masse wird nun mehrmals aus Weingeist mit der Vorsicht umkrystallisirt, dafs immer ein kleiner Theil ungelöst bleibt. Nur wenn diefs Verfahren 5- bis 6mal wiederholt ist, erhält man die Verbindung völlig rein und frei von einer anderen, in Weingeist

viel schwieriger löslichen und mehr Untersalpetersäure enthaltenden Verbindung, welche sich fast immer in kleiner Menge gleichzeitig bildet.

I. 0,1918 Grm. gaben (mit chromsaurem Blei *) verbrannt 0,4125 Grm. Kohlensäure = 0,1125 Grm. Θ und 0,0618 Grm. Wasser = 0,006866 Grm. H.

II. 0,222 Grm. gaben 0,4773 Grm. Kohlensäure = 0,13018 Grm. Θ und 0,072 Grm. Wasser = 0,008 Grm. H.

III. 0,2075 Grm. gaben 22,5 CC. Stickgas bei 749,9^{mm} Druck und 23^{0} Temperatur = 0,0250019 Grm. N.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
Θ_{12}	144	59,01	58,66	58,64	—
H_8	8	3,28	3,58	3,60	—
N_2	28	11,50	—	—	12,04
Θ_4	64	26,21	—	—	—
	244	100,00.			

Das reine Dinitrophenyl krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in langen feinen, vollständig farblosen Nadeln, welche bei 213^{0} schmelzen und bei derselben Temperatur wieder erstarren. Stärker erhitzt zersetzen sie sich unter Abscheidung von Kohle. In Wasser ist es vollständig unlöslich; auch von kaltem Weingeist wird nur aufserordentlich wenig gelöst, in heifsem löst es sich reichlicher, aber es ist doch eine grofse Menge Alkohol erforderlich, um kleine Quantitäten von Dinitrophenyl zu lösen.

Wenn man das Dinitrophenyl mit Weingeist und Schwefelammonium übergiefst und so lange mit Schwefelwasserstoff

*) Beim Verbrennen mit gekörntem Kupferoxyd und nachherigem lange fortgesetztem Glühen in Sauerstoff wurde bei dieser Verbindung sowohl wie bei den nachher beschriebenen regelmäfsig ein Verlust an Kohlenstoff erhalten. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Analysen sind defshalb mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt worden.

behandelt, bis es sich vollständig gelöst hat, so erhält man eine roth gefärbte Flüssigkeit, welche zwei verschiedene basische Körper, Amidonitrophenyl und Diamidophenyl enthält. Man hat es fast ganz in seiner Gewalt, die eine oder die andere dieser beiden Basen zu erhalten. Leitet man in die kalte Flüssigkeit nur so lange Schwefelwasserstoff, bis sich Alles klar gelöst hat, so bildet sich fast nur Amidonitrophenyl; behandelt man aber die heifse Flüssigkeit anhaltend mit Schwefelwasserstoff, so erhält man fast nur das Diamidophenyl. Beide Basen lassen sich aber auch leicht von einander trennen, da nur das Diamidophenyl sich in heifsem Wasser löst und diese Base auch aus der Lösung in Wasser, Weingeist oder Salzsäure auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fast vollständig als weifses schwefelsaures Salz ausgefällt werden kann.

Um das Amidonitrophenyl rein zu erhalten, dampft man die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung im Wasserbade zur Trockne ab, und kocht den Rückstand so lange mit Wasser aus, bis die Auszüge mit Schwefelsäure nicht mehr gefällt werden. Hierauf wird die Base vom ausgeschiedenen Schwefel durch Lösen in kochender, nicht zu verdünnter Salzsäure getrennt und aus dieser Lösung mit Ammoniak wieder abgeschieden. Man erhält sie dann in rothen Flocken, welche im äufseren Ansehen einige Aehnlichkeit mit dem frisch gefällten Eisenoxydhydrat zeigen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser wurde die sehr voluminöse Masse in Weingeist gelöst, zu der heifsen Lösung so viel siedendes Wasser gesetzt, bis eine Trübung eintrat, und darauf erkalten lassen. Die Base schied sich dann in der Regel als ein feines krystallinisches Pulver, wenn zu viel Wasser hinzugesetzt war aber in Flocken ab. Nachdem diefs mehrmals wiederholt war, wurde sie schliefslich noch aus wenig heifsem

Weingeist umkrystallisirt. Die Analysen ergaben für die Zusammensetzung die Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_6H_4(NO_2) \end{matrix}\right\}$.

I. 0,1488 Grm. gaben 0,3665 Grm. Kohlensäure = 0,099955 Grm. C und 0,0644 Grm. Wasser = 0,007155 Grm. H.

II. 0,1898 Grm. gaben 0,4644 Grm. Kohlensäure = 0,12666 Grm. C und 0,090 Grm. Wasser = 0,01 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	67,29	67,16	66,79
H_{10}	10	4,67	4,81	5,22
N_2	28	13,08	—	—
O_2	32	14,96	—	—
	214	100,00.		

Das aus Weingeist krystallisirte Amidonitrophenyl bildet sehr kleine, lebhaft roth gefärbte nadelförmige Krystalle, welche bei ungefähr 160° schmelzen und sich in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen. In kaltem sowohl wie siedendem Wasser ist es fast vollständig unlöslich, in Weingeist, besonders in siedendem, aber sehr leicht löslich und diese Lösung hat eine intensiv rothe Farbe. Die basischen Eigenschaften des Amidonitrophenyls sind nur sehr schwach ausgeprägt. Beim Kochen mit ziemlich starker Salzsäure löst es sich freilich darin zu einer fast farblosen Lösung auf, aber schon beim Erkalten nimmt diese wieder eine rothe Farbe an und bei einem bestimmten Concentrationszustand scheidet sich aus dieser Lösung schon beim Erkalten die freie Base wieder ab. Auch beim freiwilligen Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure und Kalihydrat wurde nie ein salzsaures Salz, sondern nur die freie Base erhalten.

Die salzsaure Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt. Mit Platinchlorid giebt sie indefs einen gelben flockigen Niederschlag, der aber so unbeständig ist,

dafs er schon unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur allmälig zersetzt wird. Rasch geschieht diefs beim Versuch ihn aus heifsem Wasser oder Alkohol umzukrystallisiren. Der getrocknete Niederschlag läfst sich aber bis 100° erhitzen, ohne etwas von seinem Gewicht zu verlieren.

0,5458 Grm. des rasch abfiltrirten, mit Wasser ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags hinterliefsen beim Glühen 0,1651 Grm. = 30,25 pC. Platin.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_6H_4(NO_2) \end{matrix}\right\}$ 2 HCl, 2 $PtCl_2$ verlangt 31,4 pC. Bei der aufserordentlich leichten Zersetzbarkeit des Niederschlags konnte eine gröfsere Uebereinstimmung kaum erwartet werden.

Beim Behandeln mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff in heifser weingeistiger Lösung geht das Amidonitrophenyl langsam aber vollständig in Diamidophenyl über.

Um das Diamidophenyl in reinem Zustande zu erhalten, wurde die anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung des Dinitrophenyls im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und zu dieser Lösung verdünnte Schwefelsäure gesetzt. Es schied sich augenblicklich schwefelsaures Diamidophenyl ab. Dieses wurde durch Kochen mit Ammoniak zersetzt, das beim Erkalten auskrystallisirte Diamidophenyl abermals aus heifser wässeriger Lösung mit Schwefelsäure gefällt, dieser Niederschlag wie der erste behandelt und die freie Base schliefslich mehrmals aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Das Diamidophenyl $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_6H_4(NH_2) \end{matrix}\right\}$ hat, wie man sieht, die Zusammensetzung des von Zinin entdeckten Benzidins $C_{12}H_{12}N_2$ und es gleicht diesem in allen seinen Eigenschaften so vollständig, dafs an einer Identität nicht zu zweifeln ist.

Es krystallisirt, wie dieses, aus der heifsen wässerigen Lösung in farblosen glänzenden Schuppen, welche bei 100° nicht zersetzt werden, aber etwas von ihrem Glanze verlieren. Die bei 100° getrocknete Base schmilzt zwischen 118 und 119° *), sublimirt bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung, und ihre kalt gesättigte Lösung, wie die Lösung des gut krystallisirenden salzsauren Salzes, gaben mit Schwefelsäure und Oxalsäure die für das Benzidin so characteristischen unlöslichen Salze.

Das schwefelsaure Salz ist auch in Alkohol und in siedendem Wasser fast vollständig unlöslich. Ist die Lösung des Diamidophenyls nicht sehr verdünnt, so scheidet es sich sofort in rein weifsen Flocken, aus der sehr stark verdünnten Lösung aber erst nach einiger Zeit in stark glänzenden kleinen Krystallschuppen ab.

0,2937 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2405 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,082575 Grm. = 28,12 pC. SO_3.

Die Formel $C_{12}H_{12}N_2$, SH_2O_4 verlangt 28,37 pC.

Die Lösung des Diamidophenyls in Salzsäure gab mit Platinchlorid einen gelben, nach dem Trocknen stark glänzenden Niederschlag, der auch alle Eigenschaften des von

---

*) In den Lehrbüchern der Chemie findet sich allgemein als Schmelzpunkt des Benzidins 108° angegeben. Diefs beruht aber augenscheinlich auf einem Irrthum, der durch einen leicht erkennbaren Druckfehler in der Abhandlung von Zinin veranlafst ist. Es heifst nämlich in dieser Abhandlung (Bullet. de l'acad. de St. Pétersb. IV, 275) und auch in dem Abdruck derselben im Journ. f. pract. Chemie XXXVI, 93, wörtlich : „*bei 108°* schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt *erst bei 112°* zu einer weifsen, in's Bräunliche spielenden krystallinischen Masse" (eine Eigenthümlichkeit, welche ich ebenfalls beim Diamidophenyl beobachtete). Berzelius, der diesen Druckfehler bemerkte, giebt im Jahresbericht für 1846 den Schmelzpunkt bei 108° liegend an und ändert die Angabe Zinin's in Betreff des Erstarrungspunktes willkürlich, indem er für 112° 100° setzt. Dadurch mag jener Irrthum entstanden sein.

Zinin beschriebenen Doppelsalzes des Benzidins besafs und sich wie dieses beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzte.

0,371 Grm. dieses Doppelsalzes hinterliefsen beim Glühen 0,1222 Grm. Platin, entsprechend 32,91 pC. Die Formel $C_{12}H_{12}N_2$, 2 ClH, 2 $PtCl_2$ verlangt 33,05 pC.

Diese vollständige Uebereinstimmung in jeder Hinsicht läfst, wie ich glaube, keinen Zweifel übrig, dafs das Benzidin Diamidophenyl ist. Da diese Base aus dem Phenyl durch Eintritt von zwei Atomen NH_2 an die Stelle von zwei Wasserstoff entsteht, so ergiebt sich von selbst, dafs sie eine zweiatomige Aminbase sein mufs, was schon früher auf experimentellem Wege von P. W. Hofmann *) gefunden worden ist. Die rationelle, auf den Typus Ammoniak bezogene Formel des Benzidins müfste demnach $N_2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ geschrieben werden. Es tritt uns hier der merkwürdige Fall entgegen, dafs durch die innige Aneinanderlagerung zweier Radicale, welche getrennt unstreitig schon einzeln zweiatomig sein würden, ein neues zweiatomiges Radical entsteht. Der ganze Werth der rationellen Formel scheint mir verloren zu gehen, wenn wir das Radical des Benzidins einfach $C_{12}H_8$ schreiben wollten, weil daraus der Zusammenhang mit dem Benzol und dem Phenyl nicht mehr erkannt werden würde. Wenn es auch in der aromatischen Reihe gelingt, sogenannte gemischte Alkoholradicale, z. B. ein Phenyl-Aethyl $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ darzustellen, so würden wir mit grofser Wahrscheinlichkeit daraus eine dem Benzidin entsprechende Base erhalten können, in welcher das eine der beiden Radicale C_6H_4 durch

*) Diese Annalen CXV, 362.

das Radical Elayl ersetzt wäre, also eine Base $N_2\left\{\begin{array}{l}Ɵ_6H_4\\Ɵ_2H_4\\H_2\\H_2\end{array}\right.$ und hier zumal würde die Uebersicht vollständig verloren gehen, wenn wir die Formel derselben $N_2\left\{\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{Ɵ_8}H_8\\H_2\\H_2\end{array}\right.$ schreiben würden.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht das Benzidin, wie Noble *) gezeigt hat, unter einfachem Austritt von zwei Atomen Wasserstoff in Azobenzid $Ɵ_{12}H_{10}N_2$ über. Diese Verbindung unterscheidet sich, wie man sieht, von dem Phenyl nur durch den Gehalt von zwei Atomen Stickstoff und sie steht offenbar zu dem Phenyl in weit näherer Beziehung als zum Benzol, da von einer Substitution des einatomigen Wasserstoffs durch den dreiatomigen Stickstoff nicht die Rede sein kann.

Wenn wir die Formeln des Azobenzids, des Sulfobenzids und des Azoxybenzids betrachten :

$\left.\begin{array}{l}Ɵ_6H_5\\Ɵ_6H_5\end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{l}Ɵ_6H_5\\Ɵ_6H_5\end{array}\right\}N_2$	$\left.\begin{array}{l}Ɵ_6H_5\\Ɵ_6H_5\end{array}\right\}SƟ_2$	$\left.\begin{array}{l}Ɵ_6H_5\\Ɵ_6H_5\end{array}\right\}N_2Ɵ$
Phenyl	Azobenzid	Sulfobenzid	Azoxybenzid,

so scheint es fast, als ob sich unter bestimmten Verhältnissen an das Molecul des Phenyls einfache oder zusammengesetzte Körper anlagern können.

Alle diese Verbindungen zeigen auch in ihrem Verhalten eine nahe Verwandtschaft an. Es sind sämmtlich indifferente Körper, welche sich bei der Behandlung mit Reagentien, wie es scheint, gleich verhalten. Sie geben mit Salpetersäure Nitroverbindungen, aus denen durch reducirende Substanzen zweisäurige Basen entstehen, welche dieselbe Verwandtschaft zeigen :

$\left.\begin{array}{l}Ɵ_6H_4(NH_2)\\Ɵ_6H_4(NH_2)\end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{l}Ɵ_6H_4(NH_2)\\Ɵ_6H_4(NH_2)\end{array}\right\}N_2$	$\left.\begin{array}{l}Ɵ_6H_4(NH_2)\\Ɵ_6H_4(NH_2)\end{array}\right\}SƟ_2$
Benzidin	Diphenin	Diamidosulfobenzid

*) Diese Annalen XCVIII, 253.

und die, wie es scheint, auch sämmtlich mit Schwefelsäure in Wasser unlösliche Salze geben.

Mehrere dieser Verbindungen zeigen aufserdem das merkwürdige Verhalten, dafs aus ihnen bei der Einwirkung der Salpetersäure gleichzeitig neben einander zwei Nitroverbindungen entstehen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung sehr verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen und sich gegen reducirende Substanzen völlig verschieden verhalten. Beim Azoxybenzid ist diefs mit Sicherheit durch Zinin's Untersuchungen *) bewiesen, und beim Phenyl tritt, wie ich gleich zeigen werde, dasselbe merkwürdige Verhalten auf.

Die Verwandtschaft des Azobenzids zum Phenyl ist dadurch nachgewiesen, dafs man die Entstehung desselben aus dem Phenyl durch eine Reihe successiver ganz glatt verlaufender Reactionen verfolgen kann, was bekanntlich bei der Darstellung aus Nitrobenzol nicht möglich ist; freilich wissen wir dadurch über das directe Verhältnifs, in welchem beide zu einander stehen, noch sehr wenig. Es scheint aber, als ob uns bei diesen Körpern ganz neue Verwandtschaftsverhältnisse entgegentreten, für welche wir bis jetzt noch gar keine Analogie haben.

Vielleicht gehört auch das von Griefs **) dargestellte Diazoamidobenzol zu dieser Gruppe von Körpern. Gerhardt und Laurent ***) haben aus dem Azobenzid eine Nitroverbindung $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$ dargestellt, und es läfst sich voraussehen, dafs diese mit Schwefelwasserstoff eine schwache Base $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NH_2)\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$ geben wird. Dieses Amidoazobenzid aber hat

*) Diese Annalen CXIV, 217.

**) Daselbst CXXI, 257.

***) Daselbst LXXV, 73.

dieselbe Zusammensetzung wie die Verbindung, der Griefs die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right\}$ giebt. Bedenkt man nun, dafs Griefs' Diazoamidobenzol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin, das Azobenzid aber durch die Einwirkung derselben Säure auf das — wenn wir die Formel halbiren — sich in der Zusammensetzung nur durch den Mindergehalt von einem Atom Wasserstoff vom Anilin unterscheidende Benzidin gebildet wird, so erscheint es wenigstens als möglich, dafs beide Basen identisch sind.

Mit einer näheren Untersuchung dieser interessanten Reihen von Körpern bin ich noch beschäftigt. Ich erwähne einstweilen nur noch, dafs ein Versuch, das Phenyl durch directe Behandlung mit gasförmiger schwefliger Säure in Sulfobenzid überzuführen, wie zu erwarten stand, ein negatives Resultat lieferte.

Als ich oben die Darstellung und Reinigung des Dinitrophenyls beschrieb, empfahl ich die sich beim Erkalten der salpetersauren Lösung abscheidenden Krystalle vor dem Waschen mit Wasser durch Schiefsbaumwolle abzufiltriren. Unterläfst man diefs und setzt sofort zu der Salpetersäure Wasser, so erhält man eine weiche klebrige Masse, in der die schönen nadelförmigen Krystalle des Dinitrophenyls kaum noch zu erkennen sind. Offenbar hatten sich neben diesem also bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure aus dem Phenyl noch andere Verbindungen gebildet, welche in der Säure gelöst blieben. Setzt man zu dieser nach dem Abfiltriren des Dinitrophenyls Wasser, so scheidet sich eine gelblichweifse Masse, bald in halbflüssigem Zustande, bald in weichen klebrigen Flocken ab. Durch oft wiederholtes Krystallisiren aus Weingeist läfst sich diese in einen flüssigen und einen

gut krystallisirenden Theil zerlegen. Der flüssige Theil zeigt den Geruch und alle Eigenschaften des Nitrobenzols und liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff Anilin. Die Entstehung von Nitrobenzol ist in so fern von Interesse, als dieselbe nur durch eine directe Anlagerung von Untersalpetersäure an das Phenyl sich erklären läfst. So viel mir bekannt kennen wir bis jetzt nur einen einzigen derartigen Fall, wo der Atomcomplex $N\Theta_2$ nicht durch Substitution, sondern durch directe Addition Nitroverbindungen bildet, nämlich die Bildung von $\mathrm{C}_5H_{10}(N\Theta_2)_2$ aus Amylen, welche **Guthrie** vor einiger Zeit beschrieb *). Die Quantität des Nitrobenzols ist keine sehr bedeutende, aber es ist ein constant auftretendes Nebenproduct. Da es mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, den krystallinischen Theil vollständig davon zu trennen, weil die Löslichkeit beider Körper in Weingeist nicht sehr von einander abweicht, so habe ich mich bemüht, die Bildung von Nitrobenzol durch sehr starke Abkühlung bei der Darstellung, durch sehr vorsichtiges Zusetzen der Salpetersäure und Vermeidung jeder heftigen Reaction zu verhindern, aber alle diese Versuche ergaben nicht das gewünschte Resultat.

Der krystallinische Theil läfst sich nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren völlig reinigen. In den meisten Fällen, wenn bei der Darstellung der Nitroverbindungen nicht zu viel Salpetersäure angewandt wurde und man vor dem Abfiltriren einige Zeit stehen liefs, hatte sich das Dinitrophenyl so vollständig abgeschieden, dafs in dem durch Wasser gefällten Theil kaum noch Spuren desselben enthalten waren. Sind noch kleine Mengen davon mitgefallen, so lassen sich diese leicht entfernen, da das Dinitrophenyl in siedendem Weingeist ungleich schwieriger löslich ist.

---

*) Diese Annalen CXIX, 83.

Die krystallinische Verbindung bildet in vollständig reinem Zustande, wie man sie erst nach 10- bis 12maligem Umkrystallisiren aus Weingeist erhält, zolllange, völlig farblose, stark glänzende, harte und spröde Spiefse, welche mit den voluminösen, langen haarfeinen Nadeln des Dinitrophenyls auch nicht die geringste Aehnlichkeit zeigen. Die noch nicht vollständig reine Verbindung scheidet sich in der Regel in kurzen, häufig concentrisch vereinigten harten Nadeln ab. Die reinen Krystalle sind in Wasser unlöslich, in heifsem Weingeist aber sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 93,5°. Die in engen Röhren geschmolzenen Krystalle lassen sich bis weit unter ihrem Schmelzpunkt, bisweilen bis unter 60 Grad abkühlen, ohne wieder zu erstarren. Beim Lösen in wenig Weingeist schmilzt ein Theil der Krystalle, bevor er sich auflöst, aber die heifse Lösung, wenn sie auch ganz concentrirt ist, scheidet beim Erkalten die Verbindung immer in Krystallen, nie in flüssigem oder halbflüssigem Zustande, ab. Wenn aber noch Nitrobenzol bei den Krystallen ist, so setzt sich in der Regel zuerst eine dicke Flüssigkeit ab, welche erst nach einiger Zeit zu einer harten Masse erstarrt.

Diese Krystalle haben, wie die folgenden Analysen zeigen, dieselbe Zusammensetzung, wie das Dinitrophenyl. Sie sind eine diesem isomere Verbindung, die ich defshalb Isodinitrophenyl nenne *).

I. 0,2065 Grm. gaben 0,4442 Grm. Kohlensäure = 0,12115 Grm. Є und 0,0652 Grm. Wasser = 0,007244 Grm. H.

II. 0,2102 Grm. gaben 22,7 CC. Stickgas bei 740,4^{mm} Druck und 18° Temperatur = 0,0253214 Grm. Stickstoff.

*) In einer vorläufigen Mittheilung über diese Arbeit (Nachrichten v. d. G. A. Universität und d. königl. Ges. d. Wissenschaften in Göttingen 1862, Nr. 16, S. 316) sprach ich die Vermuthung aus, dafs diese Krystalle, welche ich damals noch nicht analysirt hatte, Mononitrophenyl sein möchten. Dieses bildet sich aber bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf das Phenyl nicht.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	59,01	58,67
H_8	8	3,28	3,50
N_2	28	11,50	12,05
O_4	64	26,21	—
	244	100,00.	

In Bezug auf diese gleichzeitige Bildung zweier isomerer aber gänzlich von einander verschiedener Nitroverbindungen gleicht das Phenyl, wie ich bereits oben erwähnte, dem Azoxybenzid, und das Isodinitrophenyl unterscheidet sich von dem Dinitrophenyl durch dieselben characteristischen Merkmale, wie das Isonitrazoxybenzid vom Nitrazoxybenzid, durch eine viel leichtere Löslichkeit in Weingeist und durch einen um mehr als 100 Grad niedrigeren Schmelzpunkt.

Wahrscheinlich sind diese beiden Nitroverbindungen Derivate von zwei verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffen, welche durch eine Umlagerung der Atome leicht in einander übergehen können. Die Vermuthung liegt wenigstens sehr nahe, dafs zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Phenyls erhalten werden können, von denen der eine das sogenannte Radical der Carbolsäure, der andere aber das eines dem Benzalkohol homologen Alkohols C_6H_6O ist.

Das Isodinitrophenyl ist ebenso, wie das Nitrobenzol, ein bei der angegebenen Darstellungsmethode constant sich bildendes Product. Es tritt bald in gröfserer, bald in geringerer Quantität auf, aber die Menge des Dinitrophenyls ist immer überwiegend. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Umstände aufzufinden, welche seine Bildung begünstigen, und eben so wenig konnte ich es in Dinitrophenyl oder dieses in jenes verwandeln.

Der hauptsächlichste und wesentlichste Unterschied des Isodinitrophenyls von Dinitrophenyl liegt aber im Verhalten

gegen reducirende Substanzen. Es liefert jenes ebenfalls zwei Basen, aber weder das oben beschriebene Amidonitrophenyl, noch das durch seine Eigenschaften so leicht erkennbare Benzidin.

Ueber diese Basen und einige andere Derivate des Phenyls werde ich in einer zweiten Abhandlung Mittheilungen machen.

Göttingen, den 4. August 1862.

Untersuchungen über den Caproylwasserstoff und die Derivate desselben;

von *J. Pelouze* und *A. Cahours* *).

In gewissen Gegenden Amerika's kommt in Spalten des Bodens eine klare, sehr flüchtige, dem Steinöl ähnliche Flüssigkeit vor, welche man vortheilhaft sowohl als Lösungsmittel als auch für Zwecke der Beleuchtung benutzen kann. Das reichliche Vorkommen dieser nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Substanz, der niedrige Siedepunkt, welcher eine grofse Einfachheit der Zusammensetzung anzuzeigen schien, und aufserdem die natürliche Bildung dieser Substanz erweckten in hohem Grad unser Interesse und veranlafsten uns, eine tiefer eingehende Untersuchung derselben vorzunehmen. Wir wollen hier die ersten Resultate der Unter-

*) Compt. rend. LIV, 1241. Dem hier beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ kommt die Bezeichnung Caproylwasserstoff richtiger zu, als die ihm von Pelouze und Cahours beigelegte: *hydrure de caproylène*; wie auch die Aetherart $C_{16}H_{16}O_4$ richtiger essigsaures Caproyl, als *acétate de caproylène*, genannt wird. *D. R.*

suchungen mittheilen, welche wir mit dem flüchtigsten Theile des Rohmaterials ausgeführt haben und die den chemischen Character desselben deutlich darlegen; wir werden die Untersuchungen weiter fortsetzen und in dem Mafse, wie wir darin vorschreiten, die dabei zu erlangenden Resultate vorlegen.

Der gröfsere Theil dieses natürlich vorkommenden Oels siedet regelmäfsig bei 68°. Er ist eine farblose, sehr klare, ätherartig riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht = 0,669 bei 16° und deren Dampfdichte = 3,05 ist. Die bei der Verbrennung dieser Substanz mittelst Kupferoxyd erlangten Resultate wie die Bestimmung der Dampfdichte führen zu der Formel $C_{12}H_{14}$ = 4 Vol. Dampf. Die Zusammensetzung dieses Körpers und seine chemischen Eigenschaften weisen ihm die sechste Stelle in der merkwürdigen Reihe an, deren erstes Glied das Sumpfgas ist.

Der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ ist unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol und verschiedenen zusammengesetzten Aethern. Er löst reichlich, selbst in der Kälte, Talg, Aethal, Stearin, Margarin, Paraffin, fette Oele und die bei der Verseifung derselben zu erhaltenden Säuren. Er löst leicht das Nitrobenzol und den Phenylalkohol. In der Wärme löst er auch das Anilin, aber dieses scheidet sich bei dem Erkalten fast vollständig wieder ab.

Bei dem Annähern eines brennenden Körpers entzündet sich der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ und brennt er mit hell leuchtender Flamme. Höchst concentrirte Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, wasserfreie Phosphorsäure und selbst rauchende Salpetersäure üben keine merkliche Einwirkung auf diesen Körper aus, welcher sich in dieser Beziehung wie der ihm homologe Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$ verhält.

Bei Behandlung mit Chlor verhält sich der in Rede stehende Kohlenwasserstoff — welchen wir nach Gerhardt's Classification als *Hexylwasserstoff* oder auch, um an seine

Beziehungen zu Verbindungen aus der Reihe der Capronsäure zu erinnern, als *Caproylwasserstoff* bezeichnen — nach Art aller Kohlenwasserstoffe, indem er ein Atom Wasserstoff nach dem anderen gegen äquivalente Mengen Chlor auswechselt. Wir haben auf diese Art eine Reihe von Substitutionsproducten erhalten, welchen nach den Analysen die Formeln :

$C_{12}H_{13}Cl$; $C_{12}H_{12}Cl_2$; $C_{12}H_{11}Cl_3$; $C_{12}H_{10}Cl_4$; $C_{12}H_8Cl_6$

zukommen.

Das erste Glied dieser Reihe zeigt die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffsäureäthers des Caproylalkohols (des *Chlorcaproyls*). Nun haben wir gefunden, dafs diese Verbindung in der That alle Eigenschaften hat, welche diesem Aether zukommen, und dafs sie sich ganz analog wie der gewöhnliche Chlorwasserstoffsäureäther (das Chloräthyl) verhält.

Wird nämlich diese Verbindung, deren Formel $C_{12}H_{13}Cl$ 4 Vol. Dampf entspricht, mit alkoholischer Lösung von Einfach-Schwefelkalium in geschlossenem Gefafse behandelt, so scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium aus, während die überstehende Flüssigkeit bei dem Abdestilliren des Alkohols im Wasserbad einen Rückstand läfst, welcher nach dem Reinigen durch Waschen mit Wasser, Zusammenstellen mit wasserfreiem Chlorcalcium und Rectificiren eine farblose klare Flüssigkeit bildet, die unangenehm wie Schwefeläthyl riecht. Dieses Product, welches gegen 230° siedet, ergiebt bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{12}H_{13}S$ entsprechen.

Wendet man an Stelle der Lösung von Einfach-Schwefelkalium eine von Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff an, so ist die Einwirkung eine analoge, und man erhält in diesem Falle eine viel flüchtigere Flüssigkeit als die eben besprochene, welche zwischen 145 und 148° siedet und deren zugleich stinkender und ätherartiger Geruch in hohem Grade an den des Mercaptans erinnert. Die Analyse dieses Productes ergab übrigens Zahlen, die zu der Formel $C_{12}H_{13}S$, HS $=$ $C_{12}H_{14}S_2$

führen, welche keinen Zweifel über seine wahre Constitution läfst. Ebenso wie das Mercaptan erhitzt sich auch dieses Product bei dem Zusammenkommen mit rothem Quecksilberoxyd stark, unter Bildung einer zähen, im höchsten Grade unangenehm riechenden Substanz. Ebenso wie das Mercaptan wird ferner auch dieses Product durch die Alkalimetalle bei gelindem Erwärmen lebhaft angegriffen, unter Bildung weifser krystallisirter, den Mercaptiden analoger Verbindungen. — Durch selbst verdünnte Salpetersäure wird das Product $C_{12}H_{14}S_2$ bei gelindem Erwärmen energisch angegriffen; röthliche Dämpfe entwickeln sich und es scheidet sich ein röthliches Oel ab, welches in dem Mafse, wie man das Sieden andauern läfst, allmälig verschwindet; bei dem Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbad erhält man eine syrupförmige Säure, welche mit Baryt ein krystallisirbares Salz bildet. Die vor sich gehende Einwirkung ist derjenigen vergleichbar, welche das Mercaptan bei der Umwandlung in äthylschweflige Säure erleidet.

Eine alkoholische Lösung von Cyankalium wird durch Chlorcaproyl vollständig angegriffen, wenn man das Gemisch in Glasröhren eingeschmolzen einige Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Chlorkalium scheidet sich ab und man erhält eine bräunliche Flüssigkeit, welche bei dem Abdestilliren des Alkohols im Wasserbade einen ebenso gefärbten Rückstand läfst, aus welchem Wasser ein oben aufschwimmendes braunes Oel abscheidet, das man durch Destillation farblos erhält. Die auf diese Art dargestellte Flüssigkeit enthält Stickstoff und zeigt den characteristischen Geruch des Cyanäthyls. Da wir dieses Product nicht als hinreichend rein betrachten konnten, haben wir es nicht analysirt, aber sein Verhalten zu Kali läfst wohl keinen Zweifel über seine Natur. In der That greift alkalische Lauge dieses Product beim Kochen unter Ammoniak-

entwickelung und Bildung eines Kalisalzes an, aus welchem durch Mineralsäuren eine ölige Säure abgeschieden wird.

Indem wir Brom auf Caproylwasserstoff (Hexylwasserstoff) einwirken liefsen, konnten wir — entgegen dem, was wir nach dem Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs zu Chlor auf Grund der Analogie erwarten durften — nicht den Bromwasserstoffsäureäther des Caproylalkohols (das Bromcaproyl) erhalten. Bei Anwendung von 2 Aeq. Brom auf 1 Aeq. des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{14}$ sollte die Einwirkung entsprechend der Gleichung :

$$C_{12}H_{14} + 2\,Br = HBr + C_{12}H_{13}Br$$

vor sich gehen. Aber der Vorgang ist ein ganz anderer; bei Anwendung der beiden Substanzen in dem eben angegebenen Verhältnifs nimmt, wie man sich leicht überzeugen kann, nur die Hälfte des Kohlenwasserstoffs an der Einwirkung Antheil, und es bildet sich die Verbindung $C_{12}H_{12}Br_2$, welche von dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff sich durch die Substitution von 2 Aeq. Brom an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff unterscheidet und die somit als einfach-gebromtes Bromcaproyl betrachtet werden kann. Diese Verbindung, welche etwas bräunlich gelb gefärbt und specifisch schwerer ist als Wasser, siedet regelmäfsig zwischen 210 und 212°.

Das *Jodcaproyl* ist eine farblose, sehr klare ölige Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch bräunt und deren ätherartiger Geruch an den des Jodamyls erinnert. Es siedet regelmäfsig zwischen 172 und 175°. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{12}H_{13}J$ ausgedrückt.

Bringt man diese Aetherart mit einem Silbersalz in Glasröhren, welche man zuschmilzt, zusammen, so erhitzt sich das Gemenge rasch, die gelbe Farbe des Jodsilbers zeigt sich, und wenn man die Einwirkung durch mehrstündiges Erwärmen im Wasserbad vervollständigt, so erhält man farblose Flüssigkeiten, welche aus den Aethern der in den angewendeten

Silbersalzen enthaltenen Säuren bestehen. Dieses einfache Verfahren, welches man Wurtz verdankt, gestattet bekanntlich mit der gröfsten Leichtigkeit die zusammengesetzten Aether verschiedener Alkoholreihen zu erhalten, indem man die Jodverbindung der betreffenden Alkoholart auf Silbersalze einwirken läfst.

Indem wir essigsaures Silber auf das Jodcaproyl einwirken liefsen, erhielten wir eine farblose Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers, welche gegen 145° siedet. Bei der Analyse ergab dieses Product Zahlen, welche der Formel $C_{16}H_{16}O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ entsprechen.

Bei dem Kochen mit concentrirter Kalilauge wird dieses Product, welches Nichts Anderes als *essigsaures Caproyl* ist, nach Art des essigsauren Aethyls unter Aufnahme der Elemente des Wassers gespalten, unter Bildung von essigsaurem Kali, welches in der Retorte zurückbleibt, und einer farblosen Flüssigkeit, die bei der Destillation mit den Wasserdämpfen übergeht und deren Geruch an den des Amylalkohols erinnert. Diese Flüssigkeit, welche bei 150° siedet, ist der *Caproylalkohol*, auf dessen Existenz, in äufserst geringen Mengen, in Branntwein, der aus Weintrebern bereitet war, Faget vor etwa 10 Jahren aufmerksam gemacht hatte und welcher, der Spärlichkeit seines Vorkommens halber, noch nicht der Gegenstand eingehenderer Untersuchung war. Bei der Leichtigkeit, mit welcher man sich jetzt die Verbindung $C_{12}H_{14}$ verschaffen kann, die im Handel in beträchtlichen Mengen zu haben ist und den Ausgangspunkt für die Darstellung der verschiedenen Derivate des Caproylalkohols abgiebt, werden sich diese Verbindungen leicht in grofsem Mafsstab darstellen und untersuchen lassen.

Endlich haben wir noch constatirt, dafs bei 24stündigem Erwärmen des Chlorcaproyls mit überschüssiger alkoholischer

Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad eine dem Aethylamin und dem Amylamin homologe Base entsteht, welche deutlich krystallisirende Salze, sowie auch ein Platindoppelsalz bildet, das sich aus seiner alkoholischen Lösung in schönen goldgelben Schuppen abscheidet, die den entsprechenden Verbindungen des Aethylamins und des Amylamins äufserst ähnlich sind.

Die als *Caproylamin* zu bezeichnende Base ist im freien Zustand eine farblose, sehr klare Flüssigkeit, deren Geruch zugleich aromatisch und ammoniakalisch ist. Ihr Geschmack ist caustisch und brennend. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser; sie wird durch Kali aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Sie siedet zwischen 124 und 128°. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{12}H_{15}N = N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right.$. Es ist diefs somit eine neue, sich von dem Ammoniak durch Substitution von 1 At. des Radicals $C_{12}H_{13}$ an die Stelle von 1 At. Wasserstoff sich ableitende Base.

Bei dem Zusammenkommen dieser Base mit Säuren wird Wärme entwickelt. Es bilden sich auf diese Art Salze, welche leicht krystallisiren. Wir haben das salzsaure Salz analysirt, welches sich bei dem langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in Form farbloser Blätter ausscheidet. Die Verbrennung mit Kupferoxyd und die Bestimmung des Chlors gaben uns Zahlen, welche mit der Formel $C_{12}H_{15}N$, $HCl = N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right.$, HCl übereinstimmen. Die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt die vorhergehenden Formeln; gefunden wurden 23,22 pC. C, 5,35 H und 31,88 u. 32,05 Pt, während sich nach der Formel $C_{12}H_{15}N$, HCl, $PtCl_2$ 23,49 pC. C, 5,22 H und 31,97 Pt berechnen.

Bei der Destillation der rohen alkalischen Flüssigkeit, welche sich bei Zersetzung der durch die gegenseitige Einwirkung von Chlorcaproyl und Ammoniak entstandenen Salze durch überschüssiges Aetzkali abscheidet, geht der gröfsere Theil der Flüssigkeit zwischen 125 und 130° über, und dann steigt die Siedetemperatur bald ziemlich rasch, um zwischen 190 und 195° wiederum annähernd constant zu werden. Die bei dieser Temperatur übergehende Flüssigkeit riecht weniger stark ammoniakalisch, als die vorhergehende; sie ist auch weniger löslich in Wasser. Die Analyse des letzteren, gleichfalls stark alkalischen Productes, wie auch die seines Platindoppelsalzes führen zu den Formeln $C_{24}H_{27}N$ und $C_{24}H_{27}N$, HCl, $PtCl_2$. Die Formel der freien Base läfst sich zerlegen in $N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right.$, und sie ist hiernach *Dicaproylamin*, d. h. Ammoniak, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Caproyl ersetzt sind.

Jodmethyl und Jodäthyl reagiren auf Caproylamin im Wasserbad ein; es bilden sich hierbei krystallinische Producte, welche neben Caproyl Methyl oder Aethyl enthalten.

Aus den hier in Kürze dargelegten Thatsachen geht mit Bestimmtheit hervor, dafs der mit Sumpfgas homologe Caproyl- oder Hexylwasserstoff, ähnlich wie dieses, der Ausgangspunkt für die Bildung einer Reihe von Verbindungen sein kann, die den von dem Holzgeist sich ableitenden vergleichbar sind, und dafs man durch passende Reactionen aus jenem Kohlenwasserstoff einen Alkohol hervorbringen kann, welcher die gröfste Analogie mit dem Amylalkohol hat, dem er sich zur Seite stellt indem er das nächst höhere Glied in der den gewöhnlichen Alkohol in sich begreifenden Reihe abgiebt.

Wir haben mehrere Kohlenwasserstoffe, von verschiedener Herkunft, in Händen, welche bei niedrigen Temperaturen

sieden und die ganz bestimmte chemische Verbindungen sind; wir haben die Untersuchung derselben begonnen und werden, sobald sich wissenswerthe Resultate ergeben, diese mittheilen.

Ueber die Darstellung und die Basicität der Diglycolamidsäure;

von *W. Heintz.*

In meiner Arbeit „über dem Ammoniaktypus angehörige Säuren" *) gab ich an, eine dieser Säuren, die Diglycolamidsäure, sei zweibasisch. Ich stützte diese Angabe darauf, dafs das Kupfersalz derselben, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen dazu benutzt werden kann, diese Säure rein darzustellen, in einem Atom zwei Atome Kupfer enthält. Andere Verbindungen hatte ich wegen Mangel an Material nicht untersucht.

Wenn es auch nach dem erwähnten Versuchsresultate nicht zweifelhaft ist, dafs die Diglycolamidsäure mindestens zweibasisch ist, so konnte doch der Zweifel entstehen, ob sie nicht noch ein drittes durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthalten möchte. Nach Darstellung einer gröfseren Menge Diglycolamidsäure habe ich daher die Untersuchung einiger Metallderivate derselben wieder aufgenommen, um ihre Bibasicität vollkommen festzustellen.

Ehe ich jedoch zur Beschreibung derselben übergehe, will ich der Beobachtungen Erwähnung thun, welche ich bei der Darstellung des zu diesen Versuchen dienenden Materials gemacht habe.

) Diese Annalen CXXII, 257.

In der oben citirten Abhandlung habe ich angegeben, dafs bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monochloressigsäure hauptsächlich vier Körper entstehen, nämlich Glycolsäure, Glycocoll, Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure.

In Betreff der Glycolsäure bemerkte ich schon (S. 266), dafs sie in um so geringerer Menge zu entstehen scheine, je längere Zeit die Monochloressigsäure mit der ammoniakalischen Flüssigkeit gekocht werde. Der neuerdings ausgeführte Versuch lehrt, dafs in der That, wenn das Kochen nur hinreichend lange geschieht, gar keine Glycolsäure gebildet wird. Nach 48 stündigem Kochen fand sich in den Producten der Umsetzung keine Spur Glycolsäure.

Hieraus folgt, dafs wirklich, wie ich es an der citirten Stelle schon als Vermuthung aussprach, die früher beobachtete Glycolsäure nicht durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloressigsäure entstanden war, sondern erst später durch die Behandlung mit Kalk aus einem Rest von Monochloressigsäure, welcher der Zersetzung durch jenes Alkali noch entgangen war.

Als Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloressigsäure sind also nur das Glycocoll, die Di- und die Triglycolamidsäure zu betrachten.

Nach Abscheidung der letzteren Säure als Kalk- und Baryt- und der Diglycolamidsäure als Kupfersalz in der Weise, wie es in meiner früheren Abhandlung beschrieben ist, bleibt ein Rückstand, in welchem sich, wie ich schon dort nachgewiesen habe, Glycocoll vorfindet, der aber noch organische Säure zu enthalten schien. Ich habe jetzt eine gröfsere Menge Glycocoll daraus dargestellt, und zwar in folgender Weise.

Das Kupfer ward aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit

kochte ich, nach Verdunstung des Schwefelwasserstoffs durch gelinde Wärme, mit überschüssigem Bleioxydhydrat, filtrirte den Niederschlag von der Flüssigkeit ab und wusch ihn aus.

Die Lösung enthielt Blei in bedeutender Menge, das durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde. Beim Verdampfen setzte die Lösung eine reichliche Menge Krystalle ab, die, nachdem sie mehrfach aus schwach ammoniakalischem und Alkohol enthaltendem Wasser umkrystallisirt worden waren, als reines *Glycocoll* erkannt wurden.

Aus den Mutterlaugen, die beim Verdunsten einen sauer reagirenden Syrup hinterliefsen, ward durch Kochen mit Barythydrat ein ebenfalls syrupartiges Barytsalz gebildet, das mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt noch eine reichliche Menge diglycolamidsauren Kupferoxyds lieferte. Die letzten Krystallisationen dieses Körpers waren durch die zarten Nadeln des Glycocollkupferoxyds verunreinigt. Defshalb kochte ich diese mit der Mutterlauge mit Wasser und Kupferoxydhydrat, um auch das Glycocoll vollkommen in die Kupferverbindung umzuwandeln, filtrirte und liefs wieder krystallisiren, nachdem das Filtrat auf ein kleines Volum gebracht war. Die Flüssigkeit erstarrte vollkommen. Die beiden Kupferverbindungen liefsen sich dadurch leicht trennen, dafs das Glycocollkupferoxyd sich schon bei gelinder Wärme wieder auflöst, während das diglycolamidsaure Kupferoxyd ungelöst bleibt.

Die grüne, noch merkliche Mengen organischer Substanz enthaltende Flüssigkeit, welche endlich zurückblieb, nachdem diese beiden Kupferverbindungen möglichst vollkommen ausgeschieden waren, hinterliefs, nach Abscheidung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff im Wasserbade verdunstet, einen Syrup, der auch wieder entstand, als seine wässerige Lösung durch Alkohol gefällt wurde. Das Kalksalz, das Barytsalz, das Zinksalz dieser Säure waren syrupartig und weder aus

der wässerigen Lösung durch Verdunsten, noch durch Alkohol krystallisirbar. Characteristische Fällungen konnten damit nicht hervorgebracht werden. Die Vermuthung lag nahe, diese Säure möchte der Zersetzung entgangene Monochloressigsäure sein. Allein als eine Probe des Zinksalzes, nach Entfernung einer Spur Chlor durch überschüssige Silberlösung, anhaltend mit Ammoniak gekocht worden war, entstand durch Uebersättigung des restirenden Ammoniaks mit Salpetersäure kein Chlorsilber. Die von Anfang geringe Quantität der Substanz war durch diese Versuche so verringert, dafs ich die Ermittelung der Natur derselben aufgeben mufste.

Der Bleiniederschlag wurde ebenfalls durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das gebildete Schwefelblei mit Wasser ausgekocht. Erst nach dem Verdunsten und Erkalten der Lösung schieden sich daraus einige Krystalle von Triglycolamidsäure ab. Die Mutterlauge davon verdunstete ich bei einer Temperatur von circa 60°, bis fast alle noch vorhandene Salzsäure verflüchtigt war. Der Rückstand gab in wenig kochenden Wassers gelöst nochmals Krystalle von Triglycolamidsäure.

Die Mutterlauge endlich von diesen Krystallen wurde in Barytsalz verwandelt und dieses durch schwefelsaures Kupferoxyd möglichst genau zersetzt. Das heifse Filtrat lieferte beim Verdunsten einige Krystalle der Kupferverbindungen der Diglycolamidsäure und des Glycocolls, deren Gegenwart sicher allein durch unvollkommenes Auswaschen des Bleiniederschlags bedingt war. Zuletzt blieb eine nur geringe Menge grüner Mutterlauge, die nicht weiter untersucht werden konnte.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs die zur Scheidung der drei bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monochloressigsäure entstehenden Körper bis dahin angewendete

Methode unvollkommen ist. Sie kann durch folgende ersetzt werden :

Das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloressigsäure wird zunächst möglichst von dem gebildeten Salmiak befreit und darauf sofort anhaltend mit überschüssigem Bleioxydhydrat gekocht, bis alles Ammoniak verjagt ist. Den Niederschlag wascht man vollkommen aus. Er enthält basisches Chlorblei und triglycolamidsaures Blei. Er wird durch Schwefelwasserstoff in der Wärme vollkommen zersetzt und das gebildete Schwefelblei mit kochendem Wasser gewaschen. Die kochenden Lösungen liefern beim Verdunsten die Triglycolamidsäure.

Wird die von dem Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit ebenfalls durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so ist darin Diglycolamidsäure und Glycocoll enthalten. Diese beiden Körper können zwar, wie ich weiter oben erwähnt habe, in Form der Kupfersalze von einander getrennt werden; allein einmal ist die Trennung nie vollkommen, und dann ist es schwierig, die ganze Menge der Diglycolamidsäure in der von mir angewendeten Weise in das schwerlösliche Kupfersalz zu verwandeln, weil, wie ich weiter unten zeigen werde, das durch überschüssiges Barythydrat und Kohlensäure gebildete Barytsalz derselben nur wenig mehr als ein Atom Baryt enthält, während in dem Kupfersalz zwei Atome Metall enthalten sind.

Nach Versuchen, welche weiter unten beschrieben sind, entsteht aber durch Kochen der Diglycolamidsäure mit auf nassem Wege gefälltem basisch-kohlensaurem Zinkoxyd ein selbst in kochendem Wasser aufserordentlich schwer lösliches Zinksalz, während die gleichzeitig entstehende Glycocollverbindung darin leicht löslich ist. Kocht man also jene durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Flüssigkeit mit dieser Zinkverbindung, so müssen die beiden gebildeten Zinksalze

durch Wasser leicht geschieden werden können. Aus dem Glycocollzinkoxyd kann ohne Zweifel durch Schwefelwasserstoff, aus dem diglycolsauren Zinkoxyd durch Salzsäure und Alkohol die organische Substanz abgeschieden werden.

Ueber die Anwendbarkeit dieser Methode der Darstellung der drei Glycolamidsäuren hoffe ich bald Versuche anstellen zu können.

Die Metallderivate der Diglycolamidsäure, welche ich neuerdings einer Untersuchung unterworfen habe, sind das Ammoniak-, das Baryt-, das Zink- und das Silbersalz.

Diglycolamidsaures Ammoniak. — Uebersättigt man eine Lösung der Diglycolamidsäure mit Ammoniak und verdunstet die Mischung im Wasserbade, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der in der Kälte zu einer weifsen krystallinischen Masse gesteht, die sehr leicht in Wasser löslich ist und deren Lösung sauer reagirt. Läfst man eine wässerige Lösung dieses Salzes an der Luft verdunsten, so bilden sich grofse tafelförmige Krystalle, die bei Darstellung gröfserer Mengen gewifs mefsbar sein werden. Bei der kleinen Menge mir zu Gebote stehender Substanz konnte ich nur nachweisen, dafs sie aus rhombischen Prismen mit grader Endfläche bestehen. Durch das Mikrogoniometer ergab sich der Winkel des rhombischen Prisma's im Mittel vieler nahe übereinstimmender Messungen gleich 95°42′. Häufig fand sich an den Krystallen die grade Abstumpfung der scharfen, zuweilen auch der stumpfen Seitenkanten. Letztere Abstumpfung beobachtete ich besonders häufig an solchen Krystallen, die in der Richtung der Hauptaxe stärker ausgedehnt waren. Gewöhnlich aber erschienen die Krystalle eben defshalb tafelförmig, weil sie in dieser Richtung nur geringe Ausdehnung besafsen.

In Wasser ist dieses Salz, wie schon erwähnt, sehr leicht löslich. Alkohol und Aether lösen es nicht auf. Sein Geschmack ist eigenthümlich salzig, nicht sauer.

In der Hitze schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei etwas stärkerem Erhitzen in's Kochen kommt, braun und schwarz wird, dann sich, indem Verkohlung eintritt, stark aufbläht, eine voluminöse Kohle zurücklassend. Das Destillat ist flüssig, stark ammoniakalisch.

Die Analyse lehrte, wie auch wegen der sauren Reaction erwartet werden durfte, dafs das Salz nur Ein Atom Ammonium enthält.

0,2011 Grm. der bei 100 bis 110° C. getrockneten Substanz lieferten 0,1285 Grm. Platin, entsprechend 11,67 pC. Ammonium.

Die Formel $G^4H^6(NH^4)N\Theta^4$ verlangt 12,00 pC. Ammonium.

Dieses Salz ist mit dem Glycocoll polymer.

Diglycolamidsaure Baryterde. — Uebersättigt man reine Diglycolamidsäure mit Barythydrat und leitet man Kohlensäure durch die Mischung, so hört die Lösung nicht auf, alkalisch zu reagiren. Wenn dieselbe dann gekocht und der gefällte kohlensaure Baryt abfiltrirt wird, so erhält man eine farblose Flüssigkeit und durch deren Verdunstung einen farblosen Syrup, der endlich zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse eintrocknet. Mischt man die wässerige Lösung dieser Substanz mit Alkohol, so entsteht eine weifse Trübung, die sich als dickflüssige Masse unter dem Alkohol ansammelt und endlich in eine feste opake Masse übergeht. Es gelang in keiner Weise, dieselbe in krystallisirte Form zu bringen.

Obgleich dieser Körper in seiner wässerigen Lösung alkalisch reagirte, so bestand er doch nicht aus dem zweibasischen Barytsalz, wie die Analyse lehrte.

I. 0,2493 Grm. der anfangs bei 80° C., später bei 110°, endlich bei 130° C. getrockneten, vorher gepulverten Substanz hinterliefsen in der Glühhitze 0,1257 Grm. kohlensauren Baryt.

II. 0,2668 Grm. gaben 0,1930 Grm. Kohlensäure, 0,0727 Grm. Wasser und im Schiffchen und Verbrennungsrohr blieben 0,1345 Grm. kohlensaurer Baryt und 0,0015 Grm. Kohle.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung dieses Körpers :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	23,36	23,94	4 G
Wasserstoff	—	3,03	2,99	6 H
Baryum	35,07	35,06	34,16	1 Ba
Stickstoff	—	38,55	6,98	1 N
Sauerstoff	—		31,92	4 O
		100,00	100,00.	

Die Rechnung stimmt nicht ganz vollkommen mit den Resultaten der Analyse. Es findet diefs jedoch darin seinen Grund, dafs durch die Kohlensäure nicht die ganze Barytmenge auszuscheiden gelingt, welche zur Bildung des reinen einbasischen Barytsalzes ausgeschieden werden mufs. Der folgende Versuch lehrt, dafs die alkalische Reaction der Verbindung durch die Gegenwart einer kleinen Menge des zweibasischen Salzes bedingt ist.

Fällt man so viel Baryt aus der Lösung des alkalisch reagirenden Salzes durch Schwefelsäure, dafs dieselbe genau neutral reagirt, und dampft man die Lösung nun über Schwefelsäure bis zu einem geringen Volum ein, so fällt daraus durch Alkohol ein Syrup nieder, der aus dem reinen einbasischen Barytsalz besteht. Den Beweis hierfür liefert eine Barytbestimmung, wobei 0,2319 Grm. der bei 130° C. getrockneten Substanz 0,1137 Grm. kohlensauren Baryt hinterliefsen, entsprechend 34,10 pC. Baryum. Dasselbe Salz wird durch Sättigen mit Essigsäure und Fällung durch Alkohol erhalten.

Das einbasische Barytsalz der Diglycolamidsäure ist nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol und Aether. Seine wässerige Lösung wirkt nicht auf Lackmuspapier ein. In der Hitze schmilzt es eigentlich nicht, bläht sich aber stark auf, ohne dafs die weifse Farbe wesent-

lich verändert würde und schwärzt sich erst bei schwacher Glühhitze. Endlich bleibt weifser kohlensaurer Baryt zurück. Der Geschmack dieses Körpers ist schwach, fade, nicht salzig.

Der Versuch, ein zweibasisches Barytsalz der Diglycolamidsäure rein darzustellen, gelang nicht. Zu dem Zweck löste ich 1,26 Grm. der einbasischen Verbindung in möglichst wenig Wasser, und filtrirte dazu die klare, kochend concentrirte Lösung von 0,99 Grm. Barythydrat. Es fand keine Ausscheidung statt. Die Lösung ward unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdunstet, wobei eine farblose, durchsichtige, extractartige Masse zurückblieb, in der keine Spur von herauskrystallisirtem Barythydrat zu bemerken war, und die zuletzt wie das einbasische Salz zu einer gummiartigen Masse eintrocknete. In kaltem Wasser löst es sich leicht wieder auf.

Hieraus folgt, dafs die zweibasische Barytverbindung der Diglycolamidsäure zwar existirt, aber wie die einbasische in Wasser sehr leicht löslich ist und nicht in Krystalle übergeführt werden kann.

Diglycolamidsaures Zinkoxyd. — Dieses Salz suchte ich dadurch darzustellen, dafs ich Diglycolamidsäurelösung mit frisch gefälltem, noch feuchtem, basisch-kohlensaurem Zinkoxyd im Ueberschufs kochte. Eine Probe der filtrirten Flüssigkeit enthielt sowohl Zink, als organische Substanz, beide jedoch nur in sehr geringer Menge; ein Beweis, dafs die Verbindung in Wasser nur wenig löslich ist. Sehr verdünnte Essigsäure löst sie wenig und dadurch war das Mittel gegeben, das überschüssige basisch-kohlensaure Zinkoxyd zu entfernen. Um jedoch Verlust an Substanz möglichst zu vermeiden, mufs die Quantität Essigsäure so abgemessen werden, dafs die Flüssigkeit nur schwach sauer reagirt, weil

Essigsäure enthaltendes Wasser doch mehr davon löst, als reines Wasser.

Um die Substanz zu reinigen, kochte ich sie mit einer aufserordentlich grofsen Menge Wasser, worin sie sich endlich löste. Beim Erkalten krystallisirt jedoch nichts heraus. Läfst man die Lösung aber im Wasserbade verdunsten, so setzen sich in dem Mafse, als die Flüssigkeitsmenge sich vermindert, farblose, äufserst kleine, mikroscopische quadratische Täfelchen ab, die aus dem zweiatomigen Zinksalz der Diglycolamidsäure bestehen.

Die Analyse derselben gab folgende Resultate :

I. 0,2572 Grm. der bei 100 bis 110° C. getrockneten Substanz, die dabei nur unbedeutend an Gewicht abnahm, hinterliefsen beim Glühen 0,1062 Grm. Zinkoxyd.

II. 0,2205 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse 0,1989 Grm. Kohlensäure, 0,0545 Grm. Wasser und 0,0916 Grm. Zinkoxyd.

Das Salz hat also folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	24,60	24,48	4 Ꞓ
Wasserstoff	—	2,75	2,55	5 H
Zink	33,14	33,38	33,18	2 Zn
Stickstoff	—	39,32	7,14	1 N
Sauerstoff	—		32,65	4 Ɵ
		100,00	100,00.	

Hiernach ist die empirische Formel dieses Körpers $Ꞓ^4H^5Zn^2NƟ^4$.

Dieses Salz ist in kaltem und kochendem Wasser äufserst schwer löslich, hat daher auch nur einen sehr schwachen, etwas metallischen Geschmack. Doch reagirt seine Lösung schwach sauer. In Alkohol und Aether löst es sich nicht. Es ist farblos, schmilzt nicht in der Hitze, bläht sich auch nicht auf, schwärzt sich aber und verbrennt endlich unter Zurücklassung von weifsem Zinkoxyd.

Diglycolamidsaures Silberoxyd. — In meiner früheren Abhandlung *) habe ich schon angegeben, dafs dieses Salz entsteht, wenn diglycolamidsaures Ammoniak in wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Ich beobachtete aber schon damals, dafs die über dem entstandenen Niederschlage stehende Flüssigkeit stark sauer reagirt. Zur Darstellung eines reinen Silbersalzes wendete ich daher die Methode an, nach welcher es mir gelungen war, ein reines dreibasisches triglycolamidsaures Silber zu gewinnen **). Ich sorgte nämlich dafür, dafs nach beendeter Fällung die Reaction noch schwach alkalisch war, indem ich, sobald sie sauer geworden war, sofort einige Tropfen Ammoniak hinzufügte. Der gebildete Niederschlag läfst sich leicht auswaschen.

Er besteht aus einem sandartigen, schweren Pulver, das sich auch unter dem Mikroscop aus Krystallkörnchen zusammengesetzt zeigt, an denen eine bestimmte Form meist nicht erkennbar ist. Hier und da sieht man einige kurze prismatische Krystalle von geringer Ausdehnung mit, wie es scheint, grader Abstumpfungsfläche. Zuweilen erscheinen auch kleine Täfelchen von kahnartiger Form, welche an beiden Enden grade abgestutzt sind.

Das diglycolamidsaure Silber ist farblos, färbt sich aber am Licht, wenn auch nur langsam, bräunlich. In Wasser, selbst kochendem, ist es nicht löslich, kann daher nicht umkrystallisirt werden. Auch in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Wird es mit Wasser benetzt, so röthet es Lackmuspapier schwach. In der Wärme verändert es seine Farbe. Schon bei 100 bis 105° C. färbt es sich gelb, ohne dafs wesentliche Gewichtsveränderung einträte. Es ist also was-

) Diese Annalen CXXII, 278.

**) Daselbst CXXII, 274 u. 275*

serfrei. Erhitzt man es stärker, so tritt eine schwache Verpuffung ein. Diese Verpuffung ist schwächer, als die des triglycolamidsauren Silberoxyds unter gleichen Umständen. Daher kann der Silbergehalt desselben genauer durch blofses Glühen bestimmt werden, als der des letzteren. Sonst sind die Erscheinungen beim Glühen denen ganz gleich, welche bei letzterem Salze eintreten.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,2561 Grm. des bei 80° C. getrockneten Salzes hinterliefsen geglüht 0,1588 Grm. Silber.

II. 0,2968 Grm. gaben 0,1514 Grm. Kohlensäure und 0,0446 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben nur 0,1818 Grm. Silber (= 61,25 pC.).

Die Silbermenge mufste zu gering sein, da bei der stattgehabten schwachen Verpuffung etwas Silber aus dem Schiffchen geschleudert war.

Hiernach besteht das Salz aus :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	13,91	13,83	4 Ɵ
Wasserstoff	—	1,67	1,44	5 H
Silber	62,01	—	62,25	2 Ag
Stickstoff	—	—	4,04	1 N
Sauerstoff	—	—	18,44	4 Θ
			100,00.	

Seine empirische Formel ist $Ɵ^4H^5Ag^2NΘ^4$.

Aus den Resultaten namentlich der Untersuchung des letzteren Salzes, welches in schwach alkalischer Flüssigkeit entstanden war, ergiebt sich, dafs die Diglycolamidsäure in der That eine zweibasische Säure ist, dafs sie nur zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Eine Bestätigung dessen durch Darstellung eines basischen Bleisalzes und dessen Analyse zu liefern, gelang nicht, da, wie ich übrigens schon in meinem früheren Aufsatz *) erwähnt habe,

) Diese Annalen CXXII, 277.

durch Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd zu der Lösung eines diglycolamidsauren Salzes weder im Kochen noch in der Kälte ein Niederschlag entsteht. Die geringe Trübung, welche sich zeigt, ist ohne Zweifel nur durch die Bildung von kohlensaurem Bleioxyd veranlafst.

Vergleicht man die Diglycolamidsäure mit anderen mehrbasischen Säuren in ihrem Verhalten zu Basen, so zeigt sich, dafs sie sich an einige derselben eng anschliefst, nämlich an diejenigen, welche nur einen Theil der Basis, durch welche sie in ein Salz übergeführt werden, energisch gebunden halten, den anderen Theil aber wenigstens dann nicht, wenn die zweibasische Verbindung nicht unlöslich oder doch mindestens nicht schwer löslich ist. Zu diesen Säuren gehört z. B. die Phosphorsäure, deren lösliche dreibasische Salze schon durch Kohlensäure zersetzt werden können und defshalb auch alkalisch reagiren. So verhält sich grade die Diglycolamidsäure. Werden dagegen die löslichen einbasischen Salze dieser Säure durch solche Salze zersetzt, deren Basis eine unlösliche zweibasische Verbindung mit derselben bilden kann, so fällt dieselbe wirklich nieder und die Flüssigkeit wird sauer. So verhält sich bekanntlich die Phosphorsäure ebenfalls.

Stellt man aber die drei Glycolamidsäuren selbst in Vergleich mit einander, so sieht man in der Glycolamidsäure (Glycocoll) das einzige durch Metall vertretbare Wasserstoffatom zwar leicht dadurch vertreten werden, allein das eingetretene Metall ist nicht sehr fest gebunden. Die Glycolamidsäure ist eine schwache Säure. Das Aciglycolyl $\left.\begin{matrix}\Theta H^2 \\ \left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}$ wird in seinen stark electronegativen Eigenschaften dadurch

wesentlich beeinträchtigt, dafs es in den Ammoniaktypus getreten ist. Der Einflufs des letzteren hält der Electronegativität des ersteren so ziemlich das Gleichgewicht. Daher ist das Glycocoll gegen Basen eine schwache Säure, gegen Säuren eine schwache Base.

In der Diglycolamidsäure ist nur das eine Atom Aciglycolyl durch die ammoniakartige Form der Verbindung seiner electronegativen Eigenschaften fast ganz beraubt, das zweite wandelt dieses Ammoniak in eine starke Säure um, es macht die Bildung von den Ammoniumverbindungen ähnlichen Verbindungen mit Säuren, worin diese Substanz die Rolle des Ammoniaks spielte, unmöglich, Körper, die mittelst der Glycolamidsäure noch darstellbar sind. Ganz so verhält sich die Triglycolamidsäure, nur ist sie eine noch stärkere Säure, weil darin zwei Atome Aciglycolyl enthalten sind, deren negative Natur durch die ammoniakartige Form der Verbindung nicht beeinträchtigt wird. Das dritte Atom Aciglycolyl in dieser Säure verhält sich aber genau so, wie das eine in dem Glycocoll und wie eins der beiden in der Diglycolamidsäure. Die einbasischen Salze dieser und die zweibasischen der Triglycolamidsäure enthalten zwar noch ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom, allein sie haben wie das Glycocoll nicht merklich saure Eigenschaften und das an Stelle dieses Wasserstoffatoms tretende Metall kann wie beim Glycocoll schon durch die schwächsten zersetzenden Einflüsse wieder ausgeschieden werden.

Halle, den 9. August 1862.

Ueber die electrochemische Reduction des Kobalts, des Nickels, des Golds, des Silbers und des Platins;

von *A. C.* und *E. Becquerel* *).

Wir haben seit einiger Zeit die vor fast dreifsig Jahren begonnene Untersuchung der electrochemischen Erscheinungen wieder aufgenommen, welche durch electrische Kräfte von geringer Intensität hervorgebracht werden; und wir haben uns zunächst damit beschäftigt, Metalle unter Anwendung irgend welcher Lösungen derselben, so dafs ihre Theilchen an einander haften, zu reduciren. Diese Reduction spielt eine so wichtige Rolle in der Chemie und in den Anwendungen der Technik, dafs es den Untersuchungen, welche die Erweiterung der Mittel zur Bewirkung solcher Reductionen zum Gegenstand haben, nicht an Interesse fehlen kann.

Wir wollen hier die Resultate mittheilen, die wir mit Kobalt-, Nickel-, Gold-, Silber- und Platinlösungen erhalten haben.

Kobalt. — Man erhält dieses Metall sehr rein, wenn man einen sehr schwachen electrischen Strom auf eine concentrirte Chlorkobaltlösung einwirken läfst, welcher man eine zur Neutralisation der überschüssig vorhandenen Säure hinreichende Menge caustischen Ammoniaks oder Kali's zugesetzt hat. Das Metall scheidet sich in kleinen cohärenten Knollen oder einförmigen Schichten ab, je nachdem der Strom weniger schwach oder schwächer war; seine Farbe ist glänzend weifs, etwas in die Farbe des Eisens spielend. Während der Zersetzung entwickelt sich ein Theil des Chlors;

*) Compt. rend. LV, 18.

ein anderer bleibt in der Lösung in Form von Chlorwasserstoffsäure. Es kommt ein Augenblick, wo die Auflösung hinreichend sauer ist, dafs die Ausscheidung nicht mehr metallglänzend ist; sie sieht dann schwärzlich aus. Man neutralisirt die überschüssige Säure von Neuem mit Alkali, am Besten mit Ammoniak, und die Ausscheidung zeigt alsbald wieder Metallglanz. Die Intensität des Stroms, um eine cohärente Ausscheidung zu erhalten, steht immer im Verhältnifs zu der Dichtigkeit der zu zersetzenden Flüssigkeit.

Das auf diese Art erhaltene Kobalt ist hart und brüchig; bei angemessener Temperatur in Wasserstoffgas ausgeglüht wird es sehr hämmerbar und kann es bearbeitet werden. Bei Anwendung angemessen zubereiteter Formen erhält man Cylinder, Stangen und Medaillen. Wendet man Kobalt als positive Electrode an, so braucht man an der Flüssigkeit nach der ersten Darstellung derselben Nichts mehr zu machen.

Enthält diese Lösung Blei- und Mangansalze, so werden dieselben zersetzt und die beiden Metalle scheiden sich in der Form von Hyperoxyd an der positiven Electrode ab. Das Eisen bleibt grofsentheils in der Flüssigkeit; denn man findet nur Spuren desselben in der metallischen Ausscheidung, welche somit sehr rein ist. Die aus der Lösung gewonnenen Cylinder und Stangen sind nicht allein magnetisch, sondern sie besitzen noch die auf der Wirkung des Stromes oder der der Erde beruhende Polarität.

Nickel. — Man operirt mit der Lösung des schwefelsauren Nickeloxyduls, welcher man zur Sättigung der überschüssigen Säure, wie bei dem Chlorkobalt, ätzendes Kali, Natron oder Ammoniak, aber vorzugsweise das letztere Alkali, zusetzt. Der für die Reduction des Nickels nothwendige Strom mufs nahezu von derselben Intensität sein, wie der zur Reduction des Kobalts dienende.

Die freiwerdende Schwefelsäure sättigt man mittelst Nickeloxydul, das man unten in das Gefäfs bringt, oder durch Zusatz von Alkali (am Besten von Ammoniak) zu der Lösung. Im ersteren Falle behält die Lösung denselben Grad der Concentration; im zweiten Falle scheiden sich hellgrüne Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak aus, die in reinem Wasser nur wenig löslich, aber in ammoniakhaltigem Wasser leichter löslich sind. Man nimmt sie heraus um sie in der gleich anzugebenden Weise zu benutzen.

Nach einer gewissen Zeit erhält man eine metallische Ausscheidung, die glänzend weifs, sehr schwach ins Gelbliche spielend ist. Je nach den angewendeten Formen erhält man Cylinder, Stangen oder Medaillen; den ersteren läfst sich für verschiedene Anwendungen die geeignete Gestalt geben; sie besitzen bei dem Herausnehmen aus der Lösung, bevor sie ausgeglüht werden, magnetische Polarität wie das Kobalt.

Die ammoniakalische Lösung des schwefelsauren Nickeloxydul-Ammoniaks, und auch die nicht mit Ammoniak versetzte, geben gleichfalls metallisches Nickel; eine solche Lösung bleibt allerdings immer auf dem Maximum der Concentration, wenn man eine gewisse Menge des Doppelsalzes unten in das Gefäfs bringt, aber die während der Zersetzung durch den Strom freiwerdende Schwefelsäure ist mit Ammoniak zu neutralisiren. Das hierbei anzuwendende Verfahren ist dem ähnlich, dessen man sich gewöhnlich bedient, um eine galvanische Ausscheidung von metallischem Eisen zu erhalten.

Gold. — Eine möglichst neutrale und sehr concentrirte Lösung von Goldchlorid giebt bemerkenswerthe Wirkungen. Nimmt man einen Goldstreifen als positive Electrode und wendet man ein einziges Paar von Elementen mit sehr schwacher electromotorischer Kraft an, so reducirt sich das

Gold ziemlich rasch und formt sich leicht an der negativen Electrode. Durch Ausglühen wird es dehnbar. Es ist also nicht nothwendig, alkalische Lösungen anzuwenden, um eine hämmerbare Ausscheidung zu erhalten, aber man mufs die Intensität des Stromes im Verhältnifs der Dichtigkeit der zu zersetzenden Flüssigkeit stehen lassen; es findet kein anderer Unterschied statt, als bezüglich der Zeit, in welcher die Ausscheidung vor sich geht.

Silber. — Für dieses Metall gilt dasselbe. Eine sehr concentrirte und möglichst neutrale Lösung dieses Metalls giebt bei Einwirkung eines genügend schwachen electrischen Stromes leicht eine Ausscheidung von Silber, deren Theilchen an einander haften. Für das Gelingen des Versuches ist die Anwendung von Silber als positiver Electrode durchaus nothwendig.

Platin. — Es ist schwieriger, das Platin sich so ausscheiden zu lassen, dafs seine Theilchen an einander haften, als diefs für die eben besprochenen Metalle der Fall ist. Man mufs eine neutrale und concentrirte Lösung dieses Metalls anwenden, und als negative Electrode einen Platindraht, um welchen herum sich das Metall, oft in Form kleiner Knollen, ausscheidet.

Man kann im Allgemeinen sagen, dafs bei der Zersetzung concentrirter Metalllösungen, welche auch ihre Zusammensetzung sei, durch electrische Ströme, deren Intensität eine sehr schwache und der Dichtigkeit der Lösung angemessene ist, eine stürmische Ausscheidung vermieden wird und dann die kleinsten Theilchen des sich ausscheidenden Körpers sich regelmäfsig an einander lagern oder an einander haften; es ist diefs das Princip, nach welchem der Eine von uns eine grofse Zahl von Mineralsubstanzen mittelst electrochemischer Zersetzung nachgebildet hat.

Wir denken in einem späteren Aufsatz die Resultate unserer Untersuchungen über die Reduction anderer Metalle mitzutheilen, welche man mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln der Chemie nur schwierig im reinen Zustande erhält.

Ueber Cyanacetyl;

von *H. Hübner.*

In einer früheren Mittheilung *) habe ich erwähnt, dafs bei der Einwirkung von Natrium auf Cyanacetyl dieses eine Umwandlung seiner äufseren Gestalt ohne Aenderung der Zusammensetzung erleidet. Es fragte sich nun, ob diese Umwandlung des flüssigen Cyanacetyls zu festem auf einer Veränderung in der Lagerung seiner Bestandtheile, oder auf einer Aenderung seines Moleculs beruhe.

Wiederholte Versuche haben gezeigt, dafs Cyan und Acetyl ($\Theta_2H_3\Theta$) in der krystallisirten Verbindung wie in der flüssigen als Bestandtheile vorhanden sind. Wird nämlich die krystallisirte Verbindung mit Wasser gekocht, und zwar wegen ihrer Flüchtigkeit in einem zugeschmolzenen Rohr, oder erhitzt man sie mit starker Schwefelsäure oder Kalihydrat, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und Blausäure. Die Blausäure kann entweder in dem Wasser, der Schwefelsäure oder dem Kali durch die Bildung von Berlinerblau nachgewiesen werden, oder indem krystallisirtes Cyanacetyl mit Höllensteinlösung in einem geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird; man erhält dann lange

*) Diese Annalen CXX, 335.

weifse, fast silberglänzende Nadeln, die sich als *krystallisirtes* Cyansilber auswiesen. Diese Nadeln entwickeln beim Erhitzen ein blauroth brennendes Gas. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Cyankalium und in Ammoniak.

1) 0,2340 Grm. krystall. AgCN gaben 0,1879 Ag.

2) 0,3857 „ „ „ „ 0,4117 AgCl.

3) 0,2088 Grm. krystallisirtes Cyansilber gaben 0,0656 CO_2 und 0,0033 H_2O.

	berechnet		gefunden	
C	12	8,9	8,6	—
N	14	—	—	—
Ag	108	80,5	80,29	80,33.

Da ich vermuthete, dafs sich das Cyansilber hier krystallisirt abgeschieden habe, wegen der langsamen Zersetzung des krystallisirten Cyanacetyls durch Wasser, so versuchte ich auch krystallisirtes Chlor- und Jodsilber aus dem schwer durch Wasser zersetzbaren Cyanurchlorid und Jodcyan darzustellen, indem ich diese Cyanverbindungen mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzte und die entstandene unlösliche Silberverbindung wiederholt mit starker Salpetersäure auskochte, um das gebildete Cyansilber zu zersetzen. Auf diese Art erhielt ich nur Jodsilber in kleinen, glänzenden, gelben, lichtbeständigen Krystallen, welche durch das Mikroscop betrachtet dreieckige Flächen zeigten.

0,2809 Grm. krystallisirtes AgJ gaben 0,1712 AgCl,
berechnet 0,1714.

0,2809 Grm. krystallisirtes AgJ gaben 0,1296 Ag, d. h. 46,13 pC.,
berechnet 0,12904 Ag, d. h. 46,0 pC.

Das Silber wurde mit reinem Zn und reiner Salzsäure aus dem AgJ abgeschieden.

(Der Stickstoffgehalt des krystallisirten Cyanacetyls liefs sich nicht als Cyan mittelst Silberlösung bestimmen, man erhält zu wenig Cyansilber.)

Der zweite Bestandtheil, in den das krystallisirte Cyanacetyl beim Erhitzen mit Wasser zerfällt, die Essigsäure, wurde leicht in der vom krystallisirten Cyansilber abfiltrirten

Flüssigkeit beim Erhitzen mit Weingeist und Schwefelsäure, oder nach dem Eindampfen mit Kalihydrat und Erhitzen mit arseniger Säure, im ersten Fall am Geruch des Essigäthers, im zweiten des Kakodyls, erkannt. Aufserdem gab die durch Zersetzung des krystallisirten Cyanacetyls mit Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit, von der Schwefelsäure abdestillirt und mit Silberoxydhydrat gekocht und filtrirt Krystalle (I.) von essigsaurem Silber, und aus der Mutterlauge derselben wurde noch mehr essigsaures Silber (II.) durch Aetherweingeist gefällt.

			berechnet
I.	0,2891 Grm. essigs. Silber gaben 0,1869 Ag, d. h.	64,6 pC.	64,4 pC. Ag.
II.	0,1321 „ „ „ „ 0,0848 „ „	64,19 „	

Ameisensäure und überhaupt andere Säuren konnten neben der Essigsäure niemals als Zersetzungsproducte des Cyanacetyls nachgewiesen werden, auch Ammoniak nur in unwesentlicher Menge.

Aus dem Mitgetheilten geht demnach hervor, dafs die Verschiedenheit der beiden Cyanacetyle nicht auf einer verschiedenen Lagerung ihrer Bestandtheile, sondern, wie durch folgende Dampfdichtebestimmungen gezeigt werden soll, auf einer Verschiedenheit ihres Moleculargewichts beruht.

1) *Dampfdichtebestimmung des flüssigen Cyanacetyls :*

	Gewicht	Wärme	Druck
Glaskugel und Dampf	25,0134 = B'	17° = t	777,6 = h
Kugel und Luft	24,8829 = B	17° = t	777,7 = h
Zugeschmolzen bei :		164° = t'	777,6 = h'
Rauminhalt d. Kugel	176 CC. = V.		

(Die Luftblase konnte vernachlässigt werden.)

Dieses nach der Gleichung :

$$\frac{B' - (B - p)}{0{,}001293 \,.\, V \frac{1}{1 + 0{,}00366\, t'} \,.\, \frac{h'}{760}} = D,$$

$$\text{wobei : } p = 0{,}001293 \,.\, V \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}00366\, t} \,.\, \frac{h}{760}.$$

berechnet ergiebt die Dampfdichte :

	gefunden	berechnet für C_2H_3OCN
D	2,40	2,30 ;

somit ist das Atomgewicht des flüssigen Cyanacetyls 69 und seine Formel C_2H_3O, CN.

2) *Dampfdichtebestimmung des krystallisirten Cyanacetyls im Oelbad* *).

	Gewicht	Wärme	Druck
Kugel und Dampf	23,7026	16°,3	775,9
Kugel und Luft	23,2943	17°,8	776,2
Zugeschmolzen bei :		224°,0	775,9
Rauminhalt d. Kugel	174 CC.	11°,5	775,8

(Die Luftblase konnte vernachlässigt werden.)

Daher die Dampfdichte = 5,0.

Diese Bestimmung wurde noch einmal wiederholt und zwar in einem eisernen Luftbad, dessen doppelte Wände mit Sand ausgefüllt waren. Eine solche Einrichtung scheint mir zu derartigen Bestimmungen ganz zweckmäfsig zu sein, da das Bad, bei einigermafsen vernünftiger Herrichtung, ebenso gleichmäfsig und dabei viel stärker als ein Flüssigkeitsbad erhitzt werden kann.

3) *Zweite Dampfdichtebestimmung des krystallisirten Cyanacetyls (im Luftbad).*

	Gewicht	Wärme	Druck
Kugel und Dampf	26,2732	14°	777
Kugel und Luft	25,7664	12°,8	777
Zugeschmolzen bei :		250°,0	777
Rauminhalt	225 CC.	17°.	

Angewandte Menge Cyanacetyl = 3,1 Grm.

(Die Luftblase konnte vernachlässigt werden.)

Daher das spec. Gewicht des Dampfes = 4,9.

Bei beiden Bestimmungen blieb ein sehr geringer kohliger Rückstand, der die Dampfdichte etwas erhöhen mufste.

---

*) Der Siedepunkt des krystallisirten Cyanacetyls ist früher falsch angegeben worden; er liegt bei 208 bis 209°.

Dampfdichte berechnet für Dicyandiacetyl 2 (C_2H_3OCN)	gefunden
4,77	4,9 bis 5,0.

Nach dem Vorhergehenden scheint mir die Verdoppelung des Cyanacetyls, als cyanhaltiges Aldehyd, mit der Vervielfachung der Aldehyde zu Meta-, Par- und El-Aldehyd verglichen werden zu können, nicht aber mit der Verdreifachung des Cyanäthyls zu Cyanäthin oder der Cyansäure zu Cyanursäure, obgleich diese letzteren Verbindungen wegen ihres Cyangehalts dem Cyanacetyl näher zu stehen scheinen.

Die Umwandlung der Cyansäure (und vielleicht auch des Cyanäthyls) scheint auf der Mehräquivalenz *) der Bestandtheile dieser Verbindungen zu beruhen; man kann sich denken, dafs hier der theilweis oxydirte Kohlenstoff (COH) einmal alle drei Aequivalenzen in einem Atom Stickstoff, im zweiten Fall je eine Aequivalenz in drei Atomen Stickstoff bindet und so, ohne die Haupteigenschaften der Verbindung zu ändern, da das Verhältnifs der Bestandtheile in Menge und Lage gleich bleibt, die Verbindung verdreifacht.

Eine solche Auffassung kann aber bei der Verzweifachung des Cyanacetyls nicht angewendet werden, da sich das Cyanacetyl und Dicyandiacetyl niemals wie aus mehräquivalentigen Bestandtheilen zusammengesetzt verhalten, sondern stets in die zwei einäquivalentigen C_2H_3O und CN, die nur eine Verbindungsmöglichkeit bieten, zerfallen.

Vergleicht man nun die Zersetzungen der Säure- und Alkoholcyanide (Kohlenwasserstoffcyanide), so findet man, dafs diese sehr verschieden sind. Während die Säurencyanide bei Behandlung mit Wasser oder Kalihydrat leicht Cyan als Cyankalium abgeben und das Kalisalz einer in die

*) Unter ein-, zwei-, drei-, vieräquivalentigen Stoffen oder Bestandtheilen sollen, unabhängig von jeder Theorie, solche verstanden werden, deren Dampfvolumen sich mit 1, 2, 3, 4 Vol. Wasserstoff verbindet.

Reihe der s. g. fetten Säuren gehörenden Säure bilden, wird in den Alkoholcyaniden unter gleicher Behandlung der Kohlenstoff des Cyans zu Kohlenoxyd oxydirt, ΘK aufgenommen und Ammoniak entwickelt. Ein Grund zu dieser Verschiedenheit leitet sich vielleicht aus folgender Betrachtung ab. — Man darf annehmen, seitdem die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kalihydrat und die Propionsäure aus Kohlensäure und Natriumäthyl dargestellt ist und seitdem man weifs, dafs die den fetten Säuren entsprechenden Chloride aus dem Wasser ΘH aufnehmen, um Säuren zu bilden, und umgekehrt diefs ΘH mittelst Phosphorchlorid wieder durch Chlor ersetzt werden kann, dafs die fetten Säuren aus drei Bestandtheilen :

1) $\mathrm{C}_{n-1}\mathrm{H}_{2n-1}$; 2) $\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}\Theta}$; 3) ΘH und die Chloride und Cyanide $\begin{matrix}\mathrm{C}_{n-1}\mathrm{H}_{2n-1}\mathrm{C}\Theta\,.\,\mathrm{Cl} \\ \mathrm{C}_{n-1}\mathrm{H}_{2n-1}\mathrm{C}\Theta\,.\,\mathrm{CN}\end{matrix}$ zusammengesetzt sind. Zweitens kann man hiernach voraussetzen, dafs eine gröfsere Anziehung des in den Fettsäuren enthaltenen Kohlenoxyds zum ΘH, als zum Cyan oder Chlor, die Säurencyanide oder -chloride aus dem Wasser ΘH gegen Cyan und Chlor auszutauschen veranlafst; während eine geringere Anziehung des in den Alkoholen enthaltenen Kohlenwasserstoffs zum ΘH, als zum Cyan oder Chlor, die Alkoholcyanide oder -chloride vor einer Zersetzung durch Wasser schützt. Die sehr fest gehaltenen Bestandtheile des Cyans der Alkoholcyanide können dann, wie das freie oder das an Wasserstoff oder Metalle gebundene Cyan, Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Wasser aufnehmen und so das Ammoniaksalz einer fetten Säure bilden.

Um nun zu prüfen, ob wirklich das Cyan, wenn es in der Essigsäure nicht mit Kohlenoxyd verbunden ist, auch nicht mehr bei Behandlung mit Kalihydrat Cyan abgiebt, und um hierdurch zugleich die zuerst von Kekulé ausgesprochene Ansicht, dafs sich in der Glycolsäure, der Milchsäure u. s. w. der eine vertretbare Wasserstoff wie der vertretbare

des Alkohols, der andere wie der der Säuren verhalte, einer neuen Prüfung zu unterwerfen: habe ich Versuche angestellt, deren ersten noch unvollständigen Theil ich vorläufig mittheile, da ich augenblicklich an seiner Vollendung verhindert bin. Die Versuche bestanden einfach darin, in dem Glycolsäurechlorid entweder beide Atome Chlor, oder nur das Chlor, welches im Methyl der Essigsäure steht, also das Chlor der Chloressigsäure (welches sich ja wie das Chlor im Methylchlorid verhält) durch Cyan zu ersetzen. Diefs Cyan dürfte dann der Voraussetzung nach nicht mehr als Blausäure austreten, da es nicht mehr an Kohlenoxyd gebunden ist. Und ein solches Verhalten des Cyans würde zugleich zeigen, dafs es sich an dieser Stelle in gleichen Verhältnissen, wie in dem Cyanäthyl befindet, woran übrigens kaum zu zweifeln war, da bekanntlich im Glycocoll die Gruppe NH_2 an derselben Stelle steht und sich gegen Kalihydrat ganz wie das NH_2 im Aethylamin, aber nicht wie das im Acetamid verhält, und da zweitens die Gruppe G_2H_5O, die in der Aethylglycolsäure ebenfalls für Wasserstoff in das Methyl der Essigsäure eingetreten ist, dieselbe schwere Vertretbarkeit wie das G_2H_5O im gewöhnlichen Aether zeigt.

Um zunächst Glycolsäurechlorid oder Glycolsäurechloridbromid zu erhalten, wurden je 5 Grm. Chloracetyl mit der nöthigen Menge Brom, um G_2H_2BrOCl zu bilden, in fufslangen Röhren mehrere Stunden auf 120 bis 140° erhitzt. Man erhält dann neben Salzsäure und Bromwasserstoffsäure G_2H_2BrOBr mit etwas G_2H_2BrOCl verunreinigt, wie einige Analysen zeigten (vorherrschend G_2H_2BrOBr erhält man wahrscheinlich, weil das Chlor des Chloracetyls beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Salzsäure und G_2H_3OBr übergeführt zu werden scheint, ebenso wie :

$G_2H_3OCl + NaBr = G_2H_3OBr + NaCl$ auch

$G_2H_3OCl + HBr = G_2H_3OBr + HCl$).

Das so gebildete Chlorid ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 145° siedet, Kork, Caoutchouc u. s. w. unvergleichlich viel heftiger als Chloracetyl zersetzt, mit wenig Wasser krystallisirte Bromessigsäure, mit Weingeist den durch seinen fürchterlich beifsenden Geruch bezeichneten, in Wasser unlöslichen Bromessigäther bildet.

Diefs Chlorid mit Chloroform verdünnt und mit einem Aequivalent Cyansilber in ein Rohr eingeschlossen und auf 100° erhitzt scheidet AgBr ab, und aus dem Chloroform schiefst beim Verdunsten desselben eine geringe Menge einer krystallisirten Verbindung an, welche aus sehr viel kochendem Chloroform oder Aether zwei- bis dreimal umkrystallisirt lange weifse, sehr dünne, seideglänzende Nadeln bildet.

Diese Verbindung verkohlt beim Erhitzen; in Chloroform und Aether ist sie schwer löslich, leicht in starker Essigsäure; beim anhaltenden Kochen mit Wasser wird sie zersetzt.

Zwei Brombestimmungen der Verbindung gaben :

1) 0,2931 Grm. gaben 0,3630 Grm. AgBr oder 52,8 pC.

2) 0,2295 „ „ 0,2843 „ „ „ 52,71 „

Das so erhaltene Bromsilber zeigte folgenden Silbergehalt :

1) Das Silber durch einen Wasserstoffstrom abgeschieden :
0,3278 Grm. AgBr gaben 0,1959 Grm. Ag oder 59,7 pC. Ag.

2) Das Silber durch reines Zn und reine HCl abgeschieden :
0,2643 Grm. AgBr gaben 0,1583 Grm. Ag oder 59,89 pC. Ag,

während AgBr 57,5 pC. Ag verlangt. Hieraus geht hervor, dafs die Verbindung noch etwas Chlor enthielt, wie diefs nach ihrer Bildung zu erwarten war. Es mufste daher durch indirecte Analyse der Cl- und Br-Gehalt ermittelt werden.

$$x + y = S - A \text{ und } \frac{\text{Atgw. Ag}}{\text{Atgw. Br}} x + \frac{\text{Atgw. Ag}}{\text{Atgw. Cl}} y = A;$$ wobei x = Gewicht des Br; y = Gewicht des Chlors; S = Gewicht des AgBr + AgCl; A = Gewicht des Ag.

Daher : x = 0,12130 Grm. Br u. y = 0,010539 Grm. Cl, und folglich vertheilen sich die 52,71 pC. ClBr in folgender Art auf Br und Cl : 48,5 pC. Br und 4,2 pC. Cl.

Die Verbrennung gab :

von 0,3102 Grm. 0,2684 Grm. CO_2 und 0,0529 Grm. H_2O, d. h. 23,6 pC. C und 1,8 pC. H.

Die Stickstoffbestimmung :

0,2099 Grm. gaben 0,3485 Platinsalmiak und 0,1577 Pt, d. h. 10,3 pC. N.

Daher :	C	23,6 : 12	= 1,966	: 0,655	= 3
	H	1,8 : 1	= 1,8	: 0,655	= 2,7
	N	10,3 : 14	= 0,735	: 0,655	= 1,1 .
	Cl	4,2 : 35,5	= 0,118	: 0,655	= 1,1.
	Br	48,5 : 80	= 0,606		

Zu einer Vervollständigung der Bestimmung fehlte mir eine grofse Menge dieser Verbindung, welche nur mit sehr viel Mühe herzustellen ist. Ich glaube aber : aus der gegebenen Analyse leitet sich, trotz des etwas zu niedrig gefundenen Kohlenstoffs und des zu hoch gefundenen Wasserstoffs *), die Formel C_3H_2NOBr ab. Es fragt sich demnach, ob diese Krystallnadeln $CH_2CN . CO . Br$, oder $CH_2Br . CO . CN$ sind; wären sie die letztere Verbindung, so müfsten sie der allergröfsten Wahrscheinlichkeit nach mit Wasser erhitzt Blausäure ausgeben. Diefs geschieht aber nicht. Auf 120° mit Wasser erhitzt zerfällt die Verbindung in eine saure Lösung, welche abgedampft salmiakähnliche Krystalle hinterläfst. In dieser wässerigen Lösung konnte keine Spur Blausäure nachgewiesen werden, wohl aber Ammoniak, und zwar erstens am Geruch beim Erhitzen mit Kalihydrat, und zweitens nach Zusatz von Salzsäure durch die Fällung von Platinsalmiak, dessen leider nur sehr geringe Menge folgende Platinbestimmung gab :

*) Die bei der Verbrennung vorgelegte Kupferschicht kann leicht etwas Fe oder Zn enthalten haben.

0,0966 Grm. $PtCl_2NH_3HCl$ gaben 0,0424 Pt, d. h. 43,6 pC.; verlangt wird 44,3 pC.

Hiernach ist also die Formel der Verbindung $\text{GH}_2(\text{GN})\text{G}\Theta$ .Br.

Ich will hier noch bemerken, dafs ich mich bis jetzt vergebens bemüht habe, in Chlormilchsäureäther Cyan einzuführen; man kann diesen Aether bis auf 224° mit AgGN erhitzen, ohne dafs Einwirkung eintritt.

Gent, Sommer 1862.

Ueber die Umwandlung der Aldehyde und der Acetone zu Alkoholen;

von *C. Friedel* *).

Wurtz hat vor einiger Zeit mitgetheilt **), dafs es ihm gelungen ist, das Aethylenoxyd zu Alkohol umzuwandeln, durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, wie dieser Körper aus Wasser durch Natriumamalgam entwickelt wird. Diese bemerkenswerthe Reaction schien auch auf die Aldehyde Anwendung zu finden und zu gestatten, dafs man von ihnen zu den Alkoholen in entgegengesetzter Weise übergehe, wie die ist, nach welcher man von einem Alkohol ausgehend zu einem Aldehyd kommt. Indessen hatte Wurtz, als er auf gewöhnliches Aldehyd den aus ver-

---

*) Compt. rend. LV, 53.

**) Diese Annalen CXXII, 358. *D. R.*

dünnter Schwefelsäure durch Zink sich entwickelnden Wasserstoff einwirken liefs, negative Resultate erhalten, und es schien nicht, dafs man von der Anwendung des Natriumamalgams besseren Erfolg hoffen dürfe, da das Natron, welches bei der Reaction entstände, bekanntlich die Eigenschaft hat, das Aldehyd zu verharzen.

Da der Benzoylwasserstoff durch Natron nicht in derselben Weise verändert wird, hielt ich es für möglich, dafs er die Umwandlung erleiden könne, welcher sich das gewöhnliche Aldehyd zu entziehen schien. Und diefs ist auch der Fall. Bringt man ein Gemisch von Benzoylwasserstoff und Wasser mit Natriumamalgam zusammen, so bemerkt man nach einigen Tagen, dafs die aufschwimmende Schichte sich nur noch theilweise mit zweifach-schwefligsaurem Natron vereinigt. Wenn man das Product während einiger Zeit unter öfterem Umschütteln mit dem zweifach-schwefligsauren Natron in Berührung läfst und dann Wasser zusetzt, so löst sich die Verbindung des Benzoylwasserstoffs mit dem zweifach-schwefligsauren Natron und es bleibt eine ölige Flüssigkeit, die man mittelst eines Trichters decantirt. Diese Flüssigkeit riecht ganz verschieden von dem Bittermandelöl; sie kommt bei 203° in's Sieden und geht bei der Destillation fast vollständig unterhalb 210° über. Mittelst eines Stückes Baryt getrocknet und zweimal destillirt hat sie die Zusammensetzung des Benzylalkohols, $\text{Ɵ}_7H_8\text{Θ}$.

Wie bei dem Aethylenoxyd, sind also auch hier 2 At. Wasserstoff einem Molecul Benzoësäure-Aldehyd zugetreten, um den correspondirenden Alkohol entstehen zu lassen.

Diese Reaction kann vortheilhaft für die Darstellung des Benzylalkohols angewendet werden.

Sie geht auch in saurer Flüssigkeit vor sich. Aber man kann hier nicht an der Stelle des Natriumamalgams Zink anwenden, da der Benzoylwasserstoff die sonderbare Eigen-

schaft hat, der Lösung des Zinks in der Schwefelsäure Einhalt zu thun. Das Metall bedeckt sich mit grofsen Blasen von Wasserstoffgas, aber eine Gasentwickelung ist kaum bemerkbar, und nach einigen Wochen sind die Zinkstreifen in stark saurer Flüssigkeit ganz, wenn auch angefressen. Zugleich hatte sich, in Folge der Einwirkung der Luft auf das Benzoësäure-Aldehyd, Benzoësäure gebildet.

Seitdem ich diesen Versuch angestellt habe, hat Wurtz *) wahrgenommen, dafs das gewöhnliche Aldehyd, wenn es auch theilweise durch das Natron verharzt wird, doch sich in erheblicher Menge zu Alkohol umwandelt, wenn man es in Gegenwart von Wasser mit Natriumamalgam zusammenbringt.

Die Reaction kann somit als eine für die Aldehyde, mindestens für die der Reihen $\Theta_nH_{2n}\Theta$ und $\Theta_nH_{2n-8}\Theta$, allgemein stattfindende betrachtet werden. Diefs geht auch noch aus einem Versuche hervor, welchen ich mit Valeraldehyd angestellt habe. Als das Product der Einwirkung mit Schwefelsäure behandelt und das Gemische mit kohlensaurem Baryt gesättigt wurde, wurden Krystalle von amylschwefelsaurem Baryt (mit 30,84 pC. Baryum; berechnet 31,20 pC.) erhalten; es hatte sich also Amylalkohol gebildet.

Nachdem die Thatsache constatirt war, dafs sich Wasserstoff mit den Aldehyden vereinigen läfst, wurde es von Interesse, zu untersuchen, ob die Acetone, welche den Aldehyden in vielen ihrer Eigenschaften so nahe stehen, nicht auch fähig seien, in derselben Reihe Wasserstoff aufzunehmen, um entweder einen gemischten Aether oder einen Alkohol zu bilden :

$$\underset{\text{Aceton}}{\Theta_3H_6\Theta} + H_2 = \underset{\text{Gemischter Aether}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}\Theta_3H_7\\ H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

*) Diese Annalen CXXIII, 140. *D. R.*

Diese zweite Vermuthung steht gleichfalls in Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

Wenn das Natriumamalgam einige Tage lang auf ein Gemische von Aceton und Wasser eingewirkt hat, so scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine specifisch leichtere Schichte ab, deren Menge noch zunimmt, wenn man der Flüssigkeit eine gewisse Quantität kohlensauren Kali's zusetzt. Wird diese Schichte abgenommen, mittelst kohlensauren Kali's entwässert und der Destillation unterworfen, so beginnt sie gegen 75° zu sieden, oder selbst erst gegen 80°, wenn die Einwirkung genügend lange angedauert hatte; ein grofser Theil geht zwischen 80 und 90° über, viel weniger zwischen 90 und 100°, und oberhalb dieser Temperatur steigt das Thermometer rasch bis 175°, wo eine erhebliche Menge einer zähen Flüssigkeit übergeht.

Das zwischen 80 und 90° übergegangene Product ist ein Gemische von Aceton, Wasser und einem Alkohol von der Zusammensetzung des Propylalkohols. Löst man darin Jod auf und setzt Phosphor zu, wie für die Darstellung der Verbindungen von Jod mit Alkoholradicalen, so erhält man eine Jodverbindung, die zwischen 90 und 95° siedet und die Zusammensetzung des Jodpropyls hat.

Diese Jodverbindung wirkt leicht auf essigsaures Silber ein, unter Bildung von Jodsilber und einer bei 90 bis 93° siedenden Aetherart, die bei der Analyse Zahlen ergab, welche mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ stimmen.

Dieselbe Aetherart wurde auch erhalten durch Destillation des zwischen 80 und 90° siedenden Productes mit einem Gemische von essigsaurem Kali und Schwefelsäure, oder auch durch mehrstündiges Erhitzen desselben Productes mit Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140°.

Auch die Buttersäure-Aetherart wurde durch directe Einwirkung der Buttersäure bei 130 bis 140° dargestellt. Die

hierbei erhaltene ölige Flüssigkeit hatte den characteristischen Geruch der Buttersäure-Aetherarten, siedete zwischen 124 und 130° und besafs eine der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ entsprechende Zusammensetzung.

Was den Alkohol selbst betrifft, so kann man ihn darstellen durch die Zersetzung der nach einer der oben angegebenen Methoden dargestellten Essigsäure-Aetherart mittelst Kali. Aber es giebt ein noch einfacheres Mittel, ihn zu isoliren, nämlich die zwischen 80 und 90° siedende Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron zu schütteln und lange Zeit mit ihr in Berührung zu lassen. Nachdem der Ueberschufs des zweifach-schwefligsauren Salzes durch Decantiren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt ist, welche die krystallinische Verbindung von zweifach-schwefligsaurem Natron und Aceton suspendirt enthält, wird dieses Gemische der Destillation im luftleeren Raum unterworfen. Die Destillation geht bei einer sehr niedrigen Temperatur vor sich, bei welcher man eine Zersetzung der Verbindung von zweifach-schwefligsaurem Natron und Aceton nicht zu befürchten braucht. Die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit wird dann wiederholt über Baryt rectificirt; sie siedet fast constant zwischen 84 und 86°. Mehrere Rectificationen über Baryt reichten nicht hin, sie zu entwässern, und um ihr alles darin enthaltene Wasser vollends zu entziehen, mufste ich Natrium auf einen Theil der Flüssigkeit einwirken lassen und das Uebrige über das hierbei entstandene krystallinische Product rectificiren; nach dieser letzten Rectification ergab der, nun bei 86 bis 88° überdestillirte, Alkohol bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_3H_8O entsprechen.

Berthelot hat diesen Alkohol mit dem Propylalkohol verglichen, welchen er mittelst Propylengas dargestellt hat *).

*) Chimie organique fondée sur la synthèse I, 114.

Er hat erkannt, dafs der aus dem Aceton erhaltene Alkohol wie der von ihm dargestellte die characteristische Eigenschaft besitzt, sich in der Kälte in einer Chlorcalciumlösung von einer gewissen Concentration aufzulösen und in der Wärme sich aus dieser Lösung abzuscheiden. Mit Schwefelsäure behandelt gab jener Alkohol ein Gas, welches wie Propylen roch und durch Schwefelsäure absorbirbar war.

Nach diesen Thatsachen sollte man schliefsen können, dafs das Product der Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Aceton Propylalkohol sei. Seitdem jedoch Cannizzaro *).gezeigt hat, dafs in der s. g. aromatischen Reihe die Einwirkung des Kali's auf die Cyanwasserstoffsäure-Aether Producte ergiebt, welche nur isomer aber nicht identisch mit den höheren Homologen der Körper der Reihe sind, von welcher man ausgegangen ist : erscheint es als doppelt nothwendig, zurückhaltend in den Schlufsfolgerungen zu sein, wenn es sich um den Uebergang von einem Alkohol zu einem höheren homologen, durch die Zwischenstufen der Säure und des Acetons, handelt. Bevor ich den aus dem Aceton abgeleiteten Alkohol mit dem Propylalkohol, welcher wirklich mit dem gewöhnlichen Alkohol homolog ist, für identisch erkläre, beabsichtige ich noch, dieses Product einer tiefer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen **).

Das zwischen 175 und 185° siedende Product ist identisch mit dem Körper, welchen Fittig durch die Einwirkung von Natrium auf Aceton erhielt ***) und Städeler als

*) Diese Annalen CXXIV, 252.

**) Diese Untersuchung wird beträchtlich abgekürzt durch die Leichtigkeit, mit welcher man sich jetzt Aceton verschaffen kann; dieser Körper bildet sich in beträchtlicher Menge bei der Fabrikation des Anilins.

***) Diese Annalen CX, 25 u. CXIV, 54. *D. R.*

Pinakon *) benannt hat. Der letztere Chemiker hatte diese Substanz als ein Hydrat des Körpers $C_6H_{12}O$ betrachtet, welcher sich vom Aceton durch Spaltung desselben und Desoxydation ableite. Es erscheint indefs doch sonderbar, dafs ein Hydrat ohne Zersetzung bei 180° siede, und man kann sich von der Bildung des Körpers $C_6H_{14}O_2$ auch Rechenschaft geben durch die Annahme, dafs nur 1 At. Wasserstoff zu 1 Mol. Aceton trete, und so eine Art von einatomigem Radical entstehe, das sich mit sich selbst vereinigen kann.

Die Analysen ergaben nämlich folgende Zahlen :

	Gefunden		
	I. (180-190°)	II. (175-180°)	Berechnet ($C_6H_{14}O_2$)
C	61,27	60,73	61,01
H	11,78	12,09	11,86.

Der Körper $C_6H_{14}O_2$ scheint bei einigen Reactionen sich wie ein Glycol zu verhalten. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure verwandelt ihn in der Kälte in eine chlorhaltige Flüssigkeit, die sich bei der Destillation unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas zersetzt und bei der Behandlung mit Kali ein zugleich ätherartig und campherartig riechendes Oel giebt. Dieses Oel siedet zwischen 110 und 120° und besitzt eine Zusammensetzung, welche nahezu der Formel $C_6H_{12}O$ entspricht. Ich mufs indessen hinzufügen, dafs es mir noch nicht gelungen ist, das Pinakon mit 2 Mol. Essigsäure zur Umwandlung in eine zweifach-essigsaure Aetherart zu verbinden.

---

*) Diese Annalen CXI, 277. *D. R.*

Ueber das Biuret;

von Dr. *C. Finckh.*

Seitdem Wiedemann (Pogg. Ann. LXXIV, 67; diese Annalen LXVIII, 323) das von ihm entdeckte *Biuret* beschrieben, sind weitere Untersuchungen desselben nicht bekannt geworden. Ueber die Umwandlungen desselben ist so gut wie Nichts bekannt, und es war daher wünschenswerth, einige Versuche in dieser Hinsicht anzustellen.

Zur Darstellung des Biurets wurde nach der von Wiedemann angegebenen Weise verfahren, indem reiner Harnstoff in einer Retorte im Oelbad geschmolzen und längere Zeit, etwa 24 Stunden lang, auf 150 bis 170° erhitzt wurde. Es entwickelte sich dabei, wie schon Wiedemann angab, Ammoniak und Wasser, während im Halse der Retorte ein Sublimat von neugebildetem Harnstoff sich absetzte. Der Rückstand war in viel heifsem Wasser vollkommen löslich, setzte aber bald beim Erkalten nadelförmige Krystalle von Cyanursäure und Ammelid ab. Die in der Mutterlauge noch in Lösung befindliche Cyanursäure wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyd entfernt. Durch Eindampfen der vom Blei befreiten Flüssigkeit und wiederholtes Umkrystallisiren wurde das Biuret in warzenförmigen Krystallen erhalten.

Die wässerige Lösung dieser Krystalle zeigte dasselbe Verhalten gegen Bleiessig, Barytwasser, salpetersaures Silberoxyd u. s. w., wie schon von Wiedemann angegeben wurde; setzt man aber zu einer Mischung von Biuret und schwefelsaurem Silberoxyd Ammoniak, so entsteht sogleich ein Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak sich wieder löst und beim Neutralisiren des überschüssigen Ammoniaks mit Salpetersäure wieder erscheint.

Dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt und bei 100^0 getrocknet verlor nichts an Gewicht und gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,3025 Grm. desselben hinterliefsen nach dem Glühen im Porcellantiegel 0,2115 Ag.

0,3475 Grm. gaben 0,243 Ag.

0,6161 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt lieferten 0,167 CO^2 und 0,0125 HO.

Resultate, welche mit dem von Liebig und Wöhler untersuchten cyanursauren Silberoxyd AgO, $C^6N^3HAg^2O^6$ übereinstimmen.

	berechnet		gefunden		
C^6	36	37,8	7,3	—	—
H	1	0,22	0,22	—	—
N^3	42	9,15	—	—	—
Ag^3	324	70,59	—	69,9	69,9
O^7	56	12,20	—	—	—
	459	100,00.			

Aus der vom cyanursauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit entfernte man das Silber mit SH, und beim Eindampfen schieden sich Krystalle von Harnstoff und salpetersaurem Harnstoff ab.

Verhalten des Biurets gegen Säuren.

Leitet man über bei 120^0 getrocknetes Biuret trockenes salzsaures Gas, so wird bei gewöhnlicher Temperatur nichts davon aufgenommen; bei 100^0 fängt es an langsam absorbirt zu werden.

2,402 Grm. getrocknetes Biuret nahmen bei dieser Behandlung in 3 bis 4 Stunden 0,417 Grm. ClH auf = 17,3 pC., was der Formel 2 $(C^4H^5N^3O^4) + HCl$ entspricht. Die Theorie verlangt 17,7 pC.

Hiernach würde sich das Biuret ähnlich den schwachen Basen und einigen Amiden verhalten; es kann ihm auch, wie

den salzsauren Verbindungen dieser Körper, die Salzsäure durch Waschen mit Wasser vollkommen entzogen werden.

Behandelt man Biuret bei erhöhter Temperatur, etwa 160 bis 170°, mit trockener Salzsäure, so erweicht es und wird zersetzt unter Verlust von Wasser und Kohlensäure; zurück bleibt eine gelblich-weifse blasige Masse, welche sich in kaltem Wasser nur theilweise löst, in heifsem aber vollständig löslich ist. Durch wiederholtes Eindampfen und Auflösen in kaltem Wasser wurden die leichtlöslichen Bestandtheile der Masse ziemlich rein erhalten. Die getrocknete Substanz behandelte ich mit absolutem Alkohol, welcher nur wenig davon aufnahm; das Ungelöste war Salmiak. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb ein syrupartiger Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die wässerige Lösung dieses Rückstandes versetzte ich mit Platinchlorid; es entstand eine kleine Menge von Platinsalmiak, welcher durch das Filter von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurde.

Das klare Filtrat liefs ich mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, wobei sich neben Krystallen von Platinsalmiak gelbrothe lange Prismen eines anderen Platindoppelsalzes bildeten, welche ich leicht mit der Pincette auslesen konnte.

Um die Base daraus darzustellen, behandelte ich die wässerige Lösung derselben zuerst mit SH, dann mit frisch gefälltem Silberoxyd, um Platin und Salzsäure zu entfernen.

Das Filtrat zeigte eine stark alkalische Reaction und beim langsamen Verdunsten blieben lange säulenförmige Krystalle zurück, welche alle Eigenschaften des *kohlensauren Guanidins* besafsen. Bei der relativen Stickstoffbestimmung wurden auf 370 Vol. N 345 Vol. CO^2 erhalten, entsprechend dem Verhältnifs 1,07 : 1. Das kohlensaure Guanidin würde der

Formel $C^2H^5N^3 + HOCO^2$ nach gleiche Volume CO^2 und N geliefert haben.

Der in kaltem Wasser schwierig lösliche Rückstand, welcher bei der Behandlung des krystallisirten Biurets mit salzsaurem Gas erhalten wurde, erwies sich als Cyanursäure und ein dem Biuret ähnlich krystallisirenden Körper, welcher sich von dem Biuret hauptsächlich dadurch unterschied, dafs er nicht die bekannte Biuretreaction mit Kupfervitriol und Kali gab, sondern eine mehr violettblaue Flüssigkeit, die beim längeren Kochen einen braunen Niederschlag absetzte.

I. 0,594 Grm. dieser bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,557 CO^2 und 0,206 HO.

II. 0,272 Grm. gaben 0,2555 CO^2 und 0,088 HO.

III. 0,1273 Grm. mit Natronkalk verbrannt lieferten eine 0,0462 Stickstoff entsprechende Menge von Ammoniak.

Diese Resultate führen zu der Formel $C^8H^7N^5O^8$, welche Kodweifs für den von ihm durch Zusammenbringen von Cyanursäure und Harnstoff in wässeriger Lösung dargestellten einfach-cyanursauren Harnstoff aufgestellt hat (Pogg. Ann. XIX, 11).

Die Formel $C^8H^7N^5O^8$ verlangt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C^8	48	25,40	25,57	25,78	—
H^7	7	3,70	3,85	3,97	—
N^5	70	37,04	—	—	37,07
O^8	64	33,86	—	—	—
	189	100,00.			

Zur Controle habe ich mir nach Kodweifs' Methode cyanursauren Harnstoff dargestellt, welcher damit ganz identisch ist. — Bei der Einwirkung des trockenen salzsauren Gases auf Biuret scheint mir dasselbe sich auf zweierlei Weise zu zersetzen, wie folgende Gleichungen zeigen :

$$\text{I.} \quad \underbrace{2\,C^4H^5N^3O^4}_{\text{Biuret}} = NH^3 + \underbrace{C^8H^7N^5O^8}_{\text{cyanurs. Harnstoff.}}$$

$$\text{II.} \quad \underbrace{C^4H^5N^3O^4}_{\text{Biuret}} - C^2O^4 = \underbrace{C^2H^5N^3}_{\text{Guanidin.}}$$

Kocht man Biuret mit concentrirter Salzsäure in einem offenen Gefäfs, so wird es nur langsam dadurch zerstört, ohne vorher sich damit zu verbinden; rascher geht die Zersetzung in einer Retorte vor sich. Bei der Untersuchung des im Wasserbad eingedampften Rückstandes ergab sich, dafs er meistens aus Salmiak bestand, dem noch etwas Harnstoff und kleine Mengen von salzsaurem Guanidin beigemengt waren. Läfst man concentrirte Salpetersäure in der Wärme auf Biuret einwirken, so zersetzt es sich langsam in Cyanursäure und salpetersauren Harnstoff; das Endproduct ist salpetersaures Ammoniak.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Biuret in ziemlicher Menge auf; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich nichts ab. Erwärmt man die noch nicht verdünnte Lösung gelinde, so entweicht Kohlensäure; neutralisirt man die Flüssigkeit, nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, mit Kalkhydrat, so zeigt sich ein starker Ammoniakgeruch.

Verhalten des Biurets gegen Alkalien.

Ich habe versucht, Biuret durch Entziehung von Kohlensäure in Guanidin überzuführen. Biuret wurde in einer Retorte mit concentrirtem Barytwasser gekocht; die Flüssigkeit trübte sich bald, indem sich neben Ammoniak kohlensaurer Baryt bildete; mit dem Kochen wurde so lange fortgefahren, als sich noch eine bemerkbare Menge von Ammoniak entwickelte.

In dem stark alkalisch reagirenden Rückstand wurde mittelst Kohlensäure der überschüssige Baryt entfernt. Das

barytfreie Filtrat gab beim Eindampfen im Wasserbad Krystalle von Harnstoff.

Es findet also neben der Entziehung von Kohlensäure eine gleichzeitige Aufnahme von Wasser statt, etwa nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C^4H^5N^3O^4}_{\text{Biuret}} + H^2O^2 = \underbrace{C^2H^4N^2O^2}_{\text{Harnstoff.}} + NH^3 + 2\,CO^2$$

Das Biuret kann seiner Zusammensetzung nach als cyansaurer Harnstoff betrachtet werden; es war daher zu sehen, ob beim Zusammenbringen von Harnstoff mit Cyansäure Biuret entstehe oder nicht?

Getrocknete Cyanursäure wurde in einer Verbrennungsröhre erhitzt und das cyansaure Gas in geschmolzenen Harnstoff geleitet. Die Masse erwärmte sich stark, daher der Harnstoff ohne Anwendung von Wärme geschmolzen blieb; mit dem Einleiten wurde so lange fortgefahren, bis kein Gas mehr absorbirt wurde und das Ganze eine feste Consistenz angenommen hatte. In warmem Wasser war die Masse ziemlich leicht löslich und schied beim Erkalten Krystalle ab, welche dem oben erwähnten einfach-cyanursauren Harnstoff ähnlich sich verhielten; die Lösung gab jedoch mit Kupferoxydlösung und Kali die bekannte Biuretreaction, wefshalb nicht daran zu zweifeln war, dafs sich nebenbei etwas Biuret gebildet hatte. Um das Biuret reiner zu erhalten, entfernte ich alle Cyanursäure mit Bleiessig in der Wärme und erhielt so im bleifreien Filtrate nach dem Eindampfen neben Harnstoff Biuret, welches die characteristische Reaction sehr rein zeigte.

Nach diesen Versuchen scheint es mir am Zweckmäfsigsten, das Biuret als eine dem cyansauren Harnstoff isomere Verbindung zu betrachten :

$$\underbrace{C^2NHO^2}_{\text{Cyansäure}} + \underbrace{C^2H^4N^2O^2}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C^4H^5N^3O^4}_{\text{Biuret.}}$$

Der cyansaure Harnstoff würde demnach zum Biuret in derselben Beziehung stehen, wie das cyansaure Ammoniak zum Harnstoff.

Für diese Ansicht scheint mir besonders der zuletzt angestellte Versuch zu sprechen, wonach sich die Cyansäure direct mit dem Harnstoff vereinigt.

Die Bildung des neutralen cyanursauren Silberoxyds neben Harnstoff beim Zusammenbringen von Biuret mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak könnte vielleicht noch vermuthen lassen, dafs Biuret eine Verbindung von 1 Cyanursäure mit 3 Harnstoff, oder ein dieser Verbindung isomerer Körper wäre :

$$\underbrace{C^6H^3N^3O^6}_{\text{Cyanursäure}} + \underbrace{3\,C^2H^4N^2O^2}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{3\,C^4H^5N^3O^4}_{\text{Biuret.}}$$

Dagegen spricht übrigens schon der Umstand, dafs durch directes Zusammenbringen von Cyanursäure und Harnstoff immer nur einfach-cyanursaurer Harnstoff und nie Biuret erhalten wurde; ferner läfst sich im Biuret keine Cyanursäure nachweisen, dieselbe entsteht also erst daraus auf Zusatz von Ammoniak.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Strecker ausgeführt.

Tübingen, im September 1862.

Beobachtungen an *Chenopodium Vulvaria* über die Ausscheidung von Trimethylamin;

von Prof. *W. Wicke* *).

Das Vorkommen von Trimethylamin in Pflanzen wurde schon mehrere Male beobachtet. Dessaignes erhielt diese Base aus *Chenopodium Vulvaria*, indem er das Kraut mit Kalkhydrat destillirte. Keine Frage, dafs der Körper fertig gebildet in dieser Pflanze enthalten ist. Später machte Wittstein die Beobachtung, dafs in den Blüthen von *Pyrus communis*, *Crataegus monogyna* und *Sorbus aucuparia* ebenfalls Trimethylamin nachgewiesen werden kann. Es ist diese Base durch einen eigenthümlichen, an Häringslake erinnernden Geruch ganz besonders characterisirt, und in der That wurde auch dieselbe von Wertheim aus diesem Material zuerst dargestellt. Der Geruch nach Häringslake oder faulen Fischen ist nun auch den Blüthen von *Crataegus oxyacantha*, besonders in frisch aufgebrochenem Zustande, in hohem Grade eigen, und diefs veranlafste mich schon vor einigen Jahren, dieselben auf Trimethylamin genauer zu untersuchen. Ich fand bei der Gelegenheit, dafs der Blüthenboden dieser Pflanze aus seiner drüsigen Oberfläche einen alkalisch reagirenden Saft ausschwitzt, welcher mit in die Nähe gebrachter Salzsäure Nebel bildet, und dafs diese Ausschwitzung das Trimethylamin enthält. Auch in dem Safte der Runkelrübe hat man dasselbe gefunden, und von Winckler wurde es durch Destillation des Mutterkorns mit Kali erhalten. Endlich sei

---

*) Aus den Nachrichten von der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Nr. 19, 1862, mitgetheilt.

noch erwähnt, dafs Dessaignes das Trimethylamin auch im menschlichen Harn nachgewiesen, aber freilich unentschieden gelassen hat, ob es in diesem Falle als Zersetzungsproduct angesehen werden mufs, oder nicht.

Das Auftreten eines solchen Körpers in der *frischen Pflanze* hat unstreitig für den Physiologen immer das gröfste Interesse. Möglicherweise lassen sich daraus ja Schlüsse für den in der Pflanze vorkommenden Stoffwechsel ziehen. Was das Trimethylamin betrifft, so habe ich in dieser Zeit an *Chenopodium Vulvaria* die nicht uninteressante Beobachtung gemacht, dafs dasselbe fortwährend von den Blättern abdunstet. Meines Wissens die erste bekannte Thatsache, dafs durch diese Organe die Ausscheidung einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung stattfindet. Wie in dem oben erwähnten Falle von *Crataegus oxyacantha* der in der Rede stehende Körper durch die den Blüthenboden bedeckenden Drüsen ausgeschieden wird, so ist es auch bei *Chenopodium Vulvaria*. Die ganze Pflanze ist wie mit Drüsen übersäet, welche wir als die Secretionsorgane für das Trimethylamin ansehen müssen.

Um bequem mit der Pflanze experimentiren zu können, zog ich mir aus Samen einige Exemplare in Blumentöpfen. *Chenopodium Vulvaria* ist bekanntlich eine wildwachsende Pflanze, welche nicht selten in unsern Strafsen vegetirt und vorzugsweise einen Boden mit stickstoffhaltigen faulenden Substanzen zu lieben scheint. Wir sehen sie defshalb nicht selten in der Nähe der Pfützen aufkommen.

Für meine Beobachtungen stellte ich folgende Versuche an. Ich liefs die sehr kräftig entwickelte Pflanze unter einer Glasglocke, welche ich innen mit verdünnter Salzsäure benetzt hatte, eine Nacht lang stehen. An der Gefäfswand hatte sich eine grofse Menge Wasser abgesetzt, was gesammelt und mit Platinchlorid versetzt auf dem Wasserbade verdampft

wurde. Nach dem Behandeln des Rückstandes mit Weingeist blieb ein orangegelbes Salz zurück : salzsaures Trimethylamin-Platinchlorid, was aus mikroscopischen Octaëdern bestand. Mit Kali übergossen entwickelte das Salz den oben erwähnten characteristischen Häringsgeruch in vollem Mafse. Während des Versuchs war die Oberfläche der Erde, worin die Pflanze vegetirte, abgesperrt, so dafs etwa von hier aus sich entwickelnde ammoniakalische Gase nicht in das Gefäfs gelangen konnten. Stellt man den Versuch ohne Anwendung von Salzsäure an, so beobachtet man, dafs in der Glasglocke, wenn dieselbe mehrere Stunden über der Pflanze gestanden hat, beim Ausspülen derselben mit verdünnter Salzsäure Nebel entstehen.

Man kann aber diese Nebel, die von salzsaurem Trimethylamin herrühren, auch schon beobachten, wenn man einen mit der Säure oder auch mit Essigsäure benetzten Glasstab über die Pflanze bringt. Es steigen alsdann beständig Nebel, wie leichte Wolken, von derselben auf. In einiger Entfernung von dem Blumentopfe läfst sich diese überraschende Erscheinung am deutlichsten beobachten. Selbst bei jedem einzelnen Blatte kann man mit einer der flüchtigen Säuren diese Reaction erhalten. — Es würde von grofsem Interesse sein, wenn sich auch bei anderen Pflanzen solche Ausscheidungen flüchtiger stickstoffhaltiger Verbindungen nachweisen liefsen. Ich werde darüber in der nächsten Zeit Versuche anstellen.

Aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Glycerin;

von *L. Barth*.

Bringt man 1 Aequivalent Glycerin mit 4 Aeq. Brom und etwa dem 20fachen Volum Wasser zusammen, und erhitzt in verschlossenen Gefäfsen auf 100°, so findet man nach einigen Stunden das Brom verschwunden und die Flüssigkeit entfärbt, oder nur schwach gelblich gefärbt. Am Boden des Gefäfses liegen schwere ölige Tropfen, beim Oeffnen desselben entweicht kohlensaures Gas und man empfindet einen süfsen ätherartigen Geruch.

Trägt man in die von dem öligen Körper [der nichts anderes ist als Bromoform *)] getrennte Flüssigkeit feuchtes Silberoxyd bis zur Neutralisation ein, filtrirt und wascht den Bromsilberbrei mit siedendem Wasser so lange, bis das Waschwasser mit Salzsäure nur mehr opalisirt, zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, trennt das Schwefelsilber und dampft ein, so erhält man einen sauren Syrup, aus dem man die Säure dadurch isoliren kann, dafs man die Lösung desselben durch eine mit Ammoniak bis zur Trübung versetzte Bleizuckerlösung ausfällt, das Bleisalz gut auswascht, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit einengt, dann

*) Ueber Chlorcalcium getrocknet gab es bei der Analyse :

	gefunden	berechnet
C	5,0	4,7
H	0,5	0,4
Br	94,8	94,9.

mit kohlensaurem Cadmiumoxyd absättigt, mit Kohle entfärbt und krystallisiren läfst.

Das Cadmiumsalz schiefst nach kurzer Zeit in warzigen Krystallaggregaten an, die unter dem Mikroscope als Nadeln und Blättchen erscheinen. Es ist nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein und farblos. Aus diesem läfst sich mit Schwefelwasserstoff die Säure abscheiden, die im Wasserbade eingedampft einen sauren, auch nach Monaten nicht krystallisirenden Syrup darstellt.

Sie giebt mit kohlensaurem Kalk neutralisirt ein schön und leicht, in zu Gruppen vereinigten Blättchen krystallisirendes Kalksalz, welches mikroscopisch betrachtet aus rhombischen Tafeln besteht.

Die Analysen der beiden Salze ergeben, dafs die in ihnen enthaltene Säure Glycerinsäure ist, womit auch die Eigenschaften dieser selbst in freiem Zustande übereinstimmen *).

Kalksalz. — a. Lufttrocken :

I: 0,8199 Grm. Substanz gaben 0,2951 Kohlensäure und 0,1450 Wasser.

II. 0,2490 Grm. Substanz gaben 0,1163 schwefels. Kalk.

III. 0,3443 „ „ „ 0,1600 „ „

IV. 0,3590 „ „ „ 0,1705 „ „

	$C_3H_5CaO_4 + H_2O$	I. u. II.	III.	IV.
C	25,17	25,16	—	—
H	4,90	5,08	—	—
Ca	13,99	13,73	13,67	13,96.

*) Sättigt man die rohe, nicht zuvor mit basisch-essigsaurem Bleioxyd behandelte Flüssigkeit direct mit den genannten Basen, Cadmiumoxyd oder Kalk, so bleibt nach dem Auskrystallisiren der Salze eine nicht wieder krystallisirende Mutterlauge, die ihre syrupöse Beschaffenheit einer gewissen Menge Glycerin verdankt, das der Zersetzung entgangen war. Die Salze krystallisiren dadurch schwerer, und darum ist der Umweg, zuerst das Bleisalz darzustellen, empfehlenswerther.

b. Bei 105 bis 110° im Luftstrome getrocknet :

0,4243 Grm. gaben 0,2273 schwefelsauren Kalk.

	berechnet	gefunden
Ca	16,00	15,75.

Cadmiumsalz. — a. Lufttrocken :

0,3538 Grm. Substanz gaben 0,2606 Kohlensäure und 0,1310 Wasser.
0,4778 „ „ „ 0,1710 Cadmiumoxyd.

$C_3H_5CdO_4 + H_2O$		
C	20,11	20,09
H	3,91	4,11
Cd	31,29	31,31.

b. Im Luftstrome bei 100° getrocknet :

0,7403 Grm. Substanz gaben 0,2962 Cadmiumoxyd.

	berechnet	gefunden
Cd	34,78	35,01.

Von den Nebenproducten, der Kohlensäure und der kleinen Menge Bromoform, die ihre Entstehung offenbar einem secundären Processe verdanken, abgesehen, ist demnach die Wirkung des Broms auf Glycerin bei Gegenwart von Wasser im Wesentlichen eine oxydirende, und läfst sich ausdrücken durch :

$$C_3H_8O_3 + 4\,Br + H_2O = C_3H_6O_4 + 4\,HBr.$$

Schliefst man das Wasser von der Reaction aus, so ist der Vorgang natürlich ein durchaus anderer.

Pelouze hat darüber schon vor langer Zeit eine Mittheilung gemacht, die Gmelin (V, 176) kurz so referirt *) :

„Glycerin löst viel Brom unter Wärmeentwickelung. Nach der Sättigung damit in der Wärme scheidet Wasser unter Aufnahme von viel Hydrobrom daraus ein schweres Oel ab, angenehm ätherisch riechend, in Aether und Weingeist löslich, aus letzterem durch Wasser fällbar = $C_{12}H_{11}Br_3O_{10}$."

Aehnlich wirkt nach Pelouze auch das Chlor, damit einen flockigen weifsen Körper von der Formel $C_{12}H_{11}Cl_3O_{10}$ bildend.

*) Die Originalabhandlung konnte ich nicht einsehen.

Es ist mir nicht bekannt, dafs dieser Versuch später wiederholt worden, oder über die Zusammensetzung dieses Productes eine Ansicht aufgestellt worden wäre.

Meine Beobachtungen über dasselbe und sein Verhalten sind im Folgenden zusammengestellt.

Das Glycerin nimmt, wenn man im Verlaufe der Einwirkung künstlich erhitzt, etwas mehr als das gleiche Volum an Brom auf. Das Brom wurde durch einen Tropfapparat mit Glashahn zu dem Glycerin gebracht, welches sich in einer tubulirten, aufrecht stehenden, mit einem Kühlapparate zum Verdichten des Verflüchtigten verbundenen Retorte befand. Beim Eintragen der letzten Antheile wurde der Retorteninhalt in schwachem Sieden erhalten und mit der Bromzugabe so lange fortgefahren, bis anhaltend Brom als solches destillirte. Während der Reaction entwickelte sich viel Bromwasserstoff und Acroleïn. Man findet dann in der Retorte zwei Flüssigkeiten.

Die untere schwerere ist bräunlich gefärbt, die obere beinahe farblos. Die letztere ist fast ganz löslich in Wasser und nur eine ganz kleine Menge (bei Anwendung von 20 CC. Glycerin nicht ganz 1 CC.) eines schweren, süfslich und ätherisch riechenden Körpers scheidet sich in Tröpfchen aus. Im Uebrigen enthält sie fast nur Bromwasserstoff und Acroleïn. Es konnte von dem öligen Producte kaum so viel gewonnen werden, dafs es durch Destillation und eine Siedepunktsbestimmung zu reinigen gewesen wäre; der Körper ist mit Wasserdämpfen flüchtig, farblos; er wurde mit Chlorcalcium hingestellt und so getrocknet analysirt. Er stöfst bei längerem Sieden etwas Bromwasserstoff aus und bräunt sich nach einiger Zeit beim Stehen.

Von der Analyse waren daher nur annähernde Zahlen zu erwarten. Die gefundenen zeigen indefs doch, dafs dasselbe nichts anderes ist als Bibromhydrin, ein Körper, dessen

Bildung unter diesen Umständen sehr wahrscheinlich ist und mit dem auch die äufseren Eigenschaften übereinstimmten.

0,369 Grm. Substanz gaben 0,2346 Kohlensäure und 0,1026 Wasser.
0,5925 „ „ „ 0,9852 Bromsilber.

	$C_3H_6Br_2O$	gefunden
C	16,50	17,33
H	2,75	3,08
Br	73,39	70,75.

Das Hauptproduct der Reaction, das schwere braun gefärbte Oel, welches unter der wässerigen Flüssigkeitsschichte sich befindet, sollte der Körper sein, den Pelouze erhalten hat.

Die Eigenschaften desselben entsprechen indefs den Angaben dieses Chemikers nicht vollkommen.

Sein Geruch ist ein gemischter, man unterscheidet den süfslich ätherartigen der vorigen Substanz neben dem stechenden, heftigen des Acroleïns; die Reaction ist sehr sauer.

Es ist nicht angegeben, ob sich die Formel von Pelouze auf ein Oel bezieht, das durch ein besonderes Verfahren gereinigt war. Da es sich bald zeigte, dafs es während des Rectificirens für sich unter Entwickelung von Acroleïn und Bromwasserstoffdämpfen und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes zum Theil zersetzt wird, so wurde zum Vergleich auch eine Analyse des nicht rectificirten, blofs mit Wasser gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Productes ausgeführt. (Auch beim Stehen über Schwefelsäure erfüllte sich die evacuirte Glocke mit Bromwasserstoffdampf.)

Zum anderen wurde das getrocknete Oel destillirt und zur Analyse die mittlere Parthie des Rectificats verwendet, bei der das Thermometer einigermafsen constant 200° zeigte, während es bis dahin rasch gestiegen war, ohne sich einzustellen, und weiterhin auch noch bis gegen 230° stieg.

Endlich wurde eine andere Parthie des Oels mit Wasserdämpfen übergezogen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt *). Man erhielt folgende Zahlen :

I. 0,4868 Grm. Substanz gaben 0,2592 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

II. 0,5421 Grm. Substanz gaben 0,8981 Bromsilber.

III. 0,6647 „ „ „ 0,3622 Kohlensäure und 0,1282 Wasser.

IV. 0,7970 Grm. Substanz gaben 1,2974 Bromsilber.

V. 0,5083 „ „ „ 0,2765 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

VI. 0,5915 Grm. Substanz gaben 0,9389 Bromsilber.

	I. u. II.	III. u. IV.	V. u. VI.
	Nicht rectificirt gewaschen u. über Schwefelsäure getrocknet	Rectificirte Parthie von 200°	Mit Wasserdämpfen übergezogen u. dann rectificirt
Ꞓ	14,52	14,86	14,83
H	2,05	2,14	1,84
Br	70,49	69,27	67,54.

Mit dem Producte von Pelouze verglichen entspräche diesen Oelen nur ungefähr die Formel $Ꞓ_6H_{10}Br_4Θ_5$, welche verlangt :

C	14,9
H	2,0
Br	66,4.

*) Als einmal eine kleine Menge Glycerin anhaltend mit einer überschüssigen Brommenge gekocht wurde, erhielt ich ein Oel, welches, während alle übrigen Erscheinungen gleich verlaufen waren, das Besondere zeigte, daſs die bei fractionirtem Rectificiren abgenommene mittlere Parthie beim Uebergieſsen mit Wasser sich in weiſse Krystalle verwandelte. Leider konnte ich bei einem wiederholten Versuche die Bildung dieses Körpers nicht wieder in meine Gewalt bekommen, und da mir noch überdieſs die Brombestimmung verloren ging, kann ich bloſs eine Analyse von demselben anführen. Ich erhielt C 8,1, H 0,6 pC.; vielleicht war der Körper dreifach-gebromtes Bibromhydrin $= Ꞓ_3H_3Br_5Θ$ (verlangt C 7,9, H 0,6 pC.).

die sich zu dem Körper von Pelouze verhielte, wie ein nächst höheres Bromsubstitutionsglied :

$\Theta_6H_{11}Br_3\Theta_5$ Körper von Pelouze.

$\Theta_6H_{10}Br_4\Theta_5$ Neues Product.

Inzwischen fehlt jeder Beweis von der Unvermischtheit desselben; es ist im Gegentheil nicht unwahrscheinlich, dafs es ein Gemenge ist, so wie andterntheils aus der Annäherung der Zahlen des rectificirten und nicht rectificirten Productes noch nicht folgt, dafs sie geradezu identisch sind, denn in einem Punkte weichen beide wesentlich von einander ab.

Man bemerkt nämlich leicht, dafs vornehmlich das für sich rectificirte Product beim Behandeln mit Wasser schon in der Kälte an Volum etwas abnimmt, und dafs man, kocht man es gar mit Wasser, wohl an $^3/_4$ desselben auflösen kann.

Das Wasser enthält dann eine nicht unbedeutende Menge einer Säure gelöst, welche man aus dem nicht rectificirten Oele nur spurenweise bei der gleichen Behandlung erhält.

Diese Säure ist nicht Glycerinsäure, wie bei der Reaction zwischen Glycerin, Brom und Wasser, sondern Glycolsäure.

Ihre Gewinnung geschieht am Besten in folgender Weise. Man kocht in einem mit einem aufrecht stehenden Kühlapparate verbundenen geräumigen Kolben das rectificirte Oel drei- bis viermal mit viel Wasser gut aus (eine Operation, die wegen der lästigen Acroleïndämpfe im Freien ausgeführt werden mufs), vereinigt die Flüssigkeiten, filtrirt sie nach dem Auskühlen durch ein nasses Filter, concentrirt sie durch Abdampfen, sättigt sie mit frisch gefälltem Silberoxyd, filtrirt und wascht mit siedendem Wasser aus. Die abgelaufene Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelsilber getrennte Lösung eingedampft und mit kohlensaurem Kalk bis zum Aufhören des Brausens versetzt. Man entfärbt mit Kalk und läfst krystallisiren. In kurzer Zeit

bilden sich Drusen und Häufchen feiner Nadeln von dem für den glycolsauren Kalk characteristischen Aeufseren. Nach dem Umkrystallisiren ist das Salz ganz weifs und rein.

Die Analysen beziehen sich auf bei 120° getrocknete Substanz von verschiedenen Bereitungen :

I. 0,2220 Grm. Substanz gaben 0,1998 Kohlensäure und 0,0691 Wasser.

II. 0,2417 Grm. Substanz gaben 0,2220 Kohlensäure und 0,0754 Wasser.

III. 0,2920 Grm. Substanz gaben 0,2075 schwefelsauren Kalk.

IV. 0,2546 „ „ „ 0,1819 „ „

	$C_2H_3CaO_3$	I. u. III.	II. u. IV.
C	25,26	24,54	25,05
H	3,16	3,45	3,46
Ca	21,05	20,90	21,01.

Durch Zersetzen des Kalksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd wurde das Silbersalz in flimmernden Blättchen erhalten, ganz übereinstimmend mit den Angaben von Kekulé (diese Annalen CV, 291).

Bei 100° getrocknet gaben 0,4077 Grm. Substanz 0,2405 Silber.

	$C_2H_3AgO_3$	gefunden
Ag	59,01	58,99.

Wenn man auf die angegebene Art aus dem rectificirten Product durch Kochen mit Wasser Glycolsäure abgeschieden hat, behält man noch einen Rest von bromhaltigem Oel, der sich unter diesen Verhältnissen anscheinend nicht weiter zersetzt. Er wurde mit Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt, da er noch ziemlich gefärbt erschien. Für die Analyse wurde die mittlere Parthie des Destillats verwandt, die zwischen 190 und 200° übergegangen war. Während des Destillirens entwich wieder viel Bromwasserstoff und der Retorteninhalt bräunte sich und verkohlte zuletzt. Das Destillat roch süfslich ätherisch und zugleich scharf wie Bibromhydrin.

Die Analyse ergab :

I. 0,3535 Grm. Substanz gaben 0,1693 Kohlensäure und 0,0545 Wasser.

II. 0,6576 Grm. Substanz gaben 1,1849 Bromsilber.

III. 0,4196 „ „ „ 0,2050 Kohlensäure und 0,0636 Wasser.

IV. 0,4622 Grm. Substanz gaben 0,8251 Bromsilber.

	I. u. II.	III. u. IV.
Θ	13,06	13,32
H	1,71	1,68
Br	76,67	75,95.

So wenig sich dieser Körper mit Wasser behandelt zu verändern schien, so wurde doch, als man ihn mit Wasser und Silberoxyd kochte, unter Reduction einer gewissen Menge Silber und Bildung von Bromsilber eine Lösung erhalten, aus der nach Abscheidung des Silbers mit Schwefelwasserstoff und Sättigen des sauren Filtrats mit Kalk neuerdings eine kleine Menge glycolsauren Kalks krystallisirte. Die Identität des erhaltenen Salzes mit dem früheren war schon bei einem Vergleiche der äufseren Eigenschaften leicht wahrzunehmen. Eine Kalkbestimmung genügte, sie festzustellen.

0,2744 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1954 Grm. schwefelsauren Kalk.

	$\Theta_2H_3Ca\Theta_3$	gefunden
Ca	21,05	20,95.

Offenbar ist auch dieses Oel noch ein Gemenge, und die einfachste und wahrscheinlichste Annahme möchte sein, dafs sich bei Einwirkung des Broms auf Glycerin als Hauptproduct ein Gemisch von Bibromhydrin und Bromessigsäure bildet, welches, wenn man es mit Wasser anhaltend kocht, in Folge der Zersetzung der letzteren Glycolsäure liefert. Was nach dieser Behandlung zurückbleibt, kann neben Spuren von Bromessigsäure vornehmlich Bibromhydrin enthalten, daneben aber auch noch kleine Mengen von Bromoform (das nachgewiesenermafsen sich gleichfalls bei der Einwirkung von Brom

auf Glycerin bildet), vielleicht sogar Spuren gebromter Producte aus der Propylen- und Allylreihe. Ein Gemenge dieser Art zu trennen wäre aber, besonders bei den verhältnifsmäfsig kleinen Mengen, die man erhält, fast unmöglich, und eine Formel auf solche Körper auszurechnen ganz werthlos.

Die Formel, die Pelouze für seinen Körper aufstellt, $C_6H_{11}Br_3O_5$, verlangt in 100 Theilen :

C	17,8
H	2,7
Br	59,5 *).

Annähernde procentische Werthe würde auch ein Gemisch von 6 Aeq. Bromessigsäure und 1 Aeq. Bibromhydrin verlangen :

C	17,1
H	2,8
Br	60,8.

Aehnliche Zahlen wie die oben für das destillirte Oel angegebenen lassen sich auch auf ein Gemisch von Bromessigsäure und Bibromhydrin, dem etwas Bromoform beigemengt ist, ausrechnen.

Dafs die Analysen nur annähernde Resultate geben können, ist sehr begreiflich, weil eben Spuren von bromreicheren Nebenproducten sie schon merklich beeinflussen müssen.

Das Resultat dieser Versuche liefse sich dann in Folgendem zusammenfassen :

1. Brom wirkt auf Glycerin bei Gegenwart von Wasser oxydirend. Es entsteht Glycerinsäure und als Nebenproduct Bromoform und Kohlensäure.

---

*) Die von Pelouze gefundenen Zahlen konnte ich nicht vergleichen.

2. Bei Ausschlufs von Wasser entsteht als Hauptproduct ein bromhaltiges Oel, welches für sich destillirt und dann mit siedendem Wasser behandelt reichlich Glycolsäure liefert. Es ist wahrscheinlich, dafs diese Säure ihre Entstehung dem Vorhandensein von Bromessigsäure verdankt, die neben Bibromhydrin, dessen Gegenwart auch sonst nachgewiesen ist, einen Gemengtheil dieses Oels ausmacht. Als Nebenproduct bildet sich Acroleïn und vielleicht wie bei dem ersten Versuche auch Bromoform. Je nach den angewandten Mengen von Glycerin und Brom können, scheint es, diese Producte in verschiedenen Verhältnissen auftreten; wenigstens läfst sich ein bei derselben Reaction von Pelouze erhaltenes Product, verglichen mit dem hier beschriebenen, so deuten.

Nachschrift. — An die von mir in Gemeinschaft mit Professor Hlasiwetz ausgeführte Untersuchung über eine neue Säure aus dem Milchzucker *) knüpft Herr Blomstrand (diese Annalen CXXIII, 248) die Mittheilung, dafs auch ihn das dort beschriebene Verfahren zu allerdings noch unfertigen Resultaten geführt habe, und er behält sich die Untersuchung über eine Anzahl von Verbindungen vor, unter denen sich drei (Zucker, Mannit und Phenylalkohol) befinden, die auch wir nach dem Erscheinen unserer Abhandlung wiederholt vorgenommen hatten. Da er leicht in seiner Untersuchung weiter vorgerückt sein kann, als wir, so werden wir von einer Fortsetzung derselben abstehen, und bemerken bezüglich des Zuckers und Mannits nur, dafs wir gleichfalls später fanden, die Bildung von humusartigen braunen Producten könne vermieden werden, wenn man den Procefs sehr vorsichtig leitet und zu passender Zeit unterbricht.

---

*) Diese Annalen CXXII, 96.

Mannit giebt eine Säure, die v. Gorup-Besanez's Mannitsäure sehr ähnlich zu sein scheint.

Die Neuheit dieses Verfahrens für uns in Anspruch zu nehmen haben wir niemals versucht, wie Herr Blomstrand zu glauben scheint, allein wir erkannten auch bald, dafs es bei manchen Substanzen zu sehr wissenswerthen Erfolgen führen kann, und in der That haben wir schon Andeutungen von solchen bei einigen Alkaloïden.

Ich bin ferner mit der Untersuchung des Picrotoxins, auf welches das Verfahren gleichfalls angewendet wurde, schon seit geraumer Zeit beschäftigt, und die Resultate stellen Aufschlüsse über die Natur dieses Körpers in baldige Aussicht.

Es hat sich hierbei als nothwendig herausgestellt, die Untersuchung auch auf das neben dem Picrotoxin in den Kokkelskörnern enthaltene Menispermin auszudehnen, und für diese Versuche insbesondere sei es gestattet, durch diese vorläufige Anzeige die Erledigung der gewählten Aufgabe mir vorzubehalten.

Bildung des Oenanthylalkohols;

von *J. Bouis* und *H. Carlet**).

Wir haben vor einigen Jahren eine grofse Zahl Versuche ausgeführt, um das Oenanthol in den entsprechenden Alkohol umzuwandeln und die Constitution des Oenanthylaldehyds kennen zu lernen. Da die von uns erhaltenen

*) Compt. rend. LV, 140.

Resultate noch zu wünschen übrig liefsen, haben wir in der letzten Zeit, ermuthigt durch den Erfolg der Versuche Wurtz', diese Untersuchung wieder aufgenommen. Unser Ziel war zunächst, eine Lücke in der Reihe der Alkohole auszufüllen und den Oenanthylalkohol und den Caprylalkohol, welche man manchmal verwechselt zu haben scheint, bestimmter zu characterisiren.

Das Oenanthylaldehyd und das Caprylaldehyd sind unter einander bestimmt verschieden; ihre Eigenschaften sind scharf bestimmt und sie können nicht verwechselt werden. Wenn man also diese Aldehyde in die entsprechenden Alkohole umwandeln könnte, so hätte man ein sicheres Mittel zur Controle und könnte in ganz sicherer Weise die vergleichende Beschreibung der beiden Alkohole geben.

Da wir die Eigenschaften des Caprylalkohols, mit welchem sich der Eine von uns beschäftigt hat, bereits kennen, so haben wir unsere Untersuchung mit dem Oenanthylaldehyd begonnen. Wir haben zu diesem Ende mehrere Reactionen versucht, unter welchen einige vielleicht ein tiefer eingehendes Studium verdienen; zunächst blieben wir bei folgendem Verfahren stehen. Eine gewisse Quantität reinen Oenanthols wurde in krystallisirbarer Essigsäure gelöst, und dieses Gemische mit Zink zusammengestellt; um die Einwirkung des Wasserstoffs zu erleichtern, haben wir im Wasserbad erhitzt und den Apparat einem etwas verstärkten Druck ausgesetzt. Wir werden später die Dispositionen beschreiben, welche uns hierfür als die geeignetsten erschienen.

Der Wasserstoff hat sich im Entstehungszustand mit dem Aldehyd vereinigt, und der in Gegenwart der Essigsäure entstandene Alkohol hat essigsaures Oenanthyl gebildet. In der That haben wir, durch Waschen des Einwirkungsproductes mit Wasser und nachheriges Behandeln desselben mit zweifach-schwefligsaurem Natron zur Beseitigung des un-

verändert gebliebenen Aldehyds, eine ölige, auf Wasser schwimmende und darin unlösliche Flüssigkeit erhalten, welche angenehm nach Früchten roch und deren Siedepunkt gegen 180° lag. Diese Flüssigkeit ergab bei der Analyse die Zusammensetzung des essigsauren Oenanthyls $C_{14}H_{15}O$, $C_4H_3O_3$. Uebrigens spaltete sie sich auch bei der Behandlung mit Kali zu essigsaurem Kali und Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$.

Der so erhaltene Oenanthylalkohol ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch sich dem des Caprylalkohols nähert. Er siedet ohne Zersetzung gegen 165°. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{14}H_{16}O_2$, und die letztere wurde durch die Untersuchung der Derivate bestätigt.

Bei Behandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure löst sich der Oenanthylalkohol unter schwacher Färbung, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann Nichts ab. Durch Sättigen der sauren Flüssigkeit mittelst kohlensauren Kali's, kohlensauren Kalks oder kohlensauren Baryts erhielten wir die entsprechenden Salze der Oenanthylschwefelsäure.

Der önanthylschwefelsaure Baryt ist löslich in Wasser und in Alkohol; er krystallisirt in glimmerartigen, fettig anzufühlenden Blättchen, welche auf 100° erhitzt werden können ohne sich zu zersetzen. Nach der Analyse kommt diesem Salz die Formel S_2O_6, $C_{14}H_{15}O$, BaO zu. — Auch das Kali- und das Kalksalz sind in Wasser und in Alkohol löslich, und haben eine analoge Zusammensetzung.

Wird der Oenanthylalkohol über geschmolzenes Chlorzink destillirt, so erhält man eine sehr bewegliche, sehr leichte, in Wasser unlösliche, unterhalb 100° siedende Flüssigkeit. Die Zusammensetzung und die Dampfdichte dieser Flüssigkeit führen genau zu der Formel $C_{14}H_{14}$ = 4 Vol. Dampf. Diese Flüssigkeit ist somit Oenanthylen, und leitet

sich vom Oenanthylalkohol durch Austreten von 2 Aeq. Wasser aus demselben ab.

Aus Allem, was hier mitgetheilt wurde, können wir schliefsen, dafs das Oenanthylaldehyd bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand sich zu dem entsprechenden Alkohol umwandelt.

Wir werden diese Untersuchung in einer späteren Mittheilung vervollständigen, die mit dem Caprylaldehyd erhaltenen Resultate mittheilen und unsere Betrachtungsweise bezüglich der Constitution dieser Verbindungen darlegen.

Ueber den Oenanthylalkohol;

von *V. Faget* *).

Wenn man das Weintreber-Fuselöl über Kali rectificirt, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Temperatur über 133° steigt. Das alsdann Ueberdestillirende enthält mehrere Alkohole, welche in der Reihe der Alkohole noch über dem Amylalkohol stehen. Ich habe schon früher den Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2$ kennen gelehrt; in der vorliegenden Mittheilung will ich die Existenz des Oenanthylalkohols darthun.

Bei fractionirten Destillationen der oberhalb 133° siedenden Flüssigkeiten sammelte ich eine bei 155 bis 173° übergegangene Portion besonders auf; dieselbe gab mir nach wiederholter Rectification über Kali etwa 15 CC. einer farblosen, leichtbeweglichen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit. Der Geruch derselben kam dem des Caproylalkohols

*) Bulletin de la société chimique de Paris, 1862, 59.

nahe, erinnerte aber noch mehr an den eigenthümlichen Geruch der Localitäten, wo Weinspiritus destillirt wird. Diese Flüssigkeit war zuletzt bei 155 bis 160° übergegangen; ich habe mit dieser kleinen Menge Substanz einige Versuche anstellen können, welche die Existenz des Oenanthylalkohols aufser Zweifel setzen. Für jeden Versuch wurde die Substanz noch einmal rectificirt.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab :

	I.	II.	III.	berechnet
Kohlenstoff	71,60	72,43	72,77	72,40
Wasserstoff	13,25	13,84	13,68	13,80
Sauerstoff	15,05	13,73	13,55	13,80.

Man bemerkt leicht, dafs die Analyse II. am Besten mit der theoretischen Zusammensetzung übereinstimmt, I. und III. dagegen mehr davon abweichen. Es ist diefs leicht zu erklären : die rohe Flüssigkeit war zwischen 155 und 173° aufgesammelt worden, d. h. nach dem Ueberdestilliren der den Caproylalkohol enthaltenden kohlenstoffärmeren und vor dem Ueberdestilliren der den Caprylalkohol enthaltenden kohlenstoffreicheren Portion. Der Oenanthylalkohol war somit von zwei anderen Alkoholen begleitet, deren Gegenwart einigen Einflufs auf die analytischen Resultate haben mufste; aber es ist klar, dafs ich durch wiederholte Rectification und jedesmalige Beseitigung der ersten und der letzten Portionen fast reinen Oenanthylalkohol erhalten mufste. Eine solche Flüssigkeit war es, welche zu der Analyse II. diente und die zu den folgenden Versuchen angewendet wurde.

Die Dampfdichte wurde = 4,16 gefunden; sie berechnet sich = 4,07. Die in dem Ballon, welcher zur Dampfdichte-Bestimmung diente, condensirte Flüssigkeit ergab 72,75 pC. C und 13,52 H.

Ein Theil der Flüssigkeit, welche die unter II. angegebene Zusammensetzung ergeben hatte, wurde mit über-

schüssigem Kali-Kalk erhitzt. Es entwickelte sich beträchtlich viel Wasserstoffgas; der Rückstand konnte zu einem Silbersalz umgewandelt werden, welches 45,96 pC. Silber ergab; es war önanthylsaures Silber, für welches sich 45,56 pC. Silber berechnen. Die Säure dieses Salzes besafs den stechenden Schweifsgeruch, welcher der Oenanthylsäure eigenthümlich ist.

Ein Theil der Flüssigkeit, welche zu der Analyse II. gedient hatte, wurde zusammen mit überschüssigem essigsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; ich erhielt auf diese Weise die Essigsäure-Aetherart. Diese Flüssigkeit, welche bei der Behandlung mit Kali den Geruch des Oenanthylalkohols entwickelte, ergab bei der Analyse 68,10 pC. C und 11,59 H; es berechnen sich 68,35 pC. C und 11,39 H. Die Dampfdichte wurde = 5,33 gefunden, während sie sich = 5,46 berechnet; die nach dem Erkalten des Dampfs in dem Ballon, welcher zur Dampfdichte-Bestimmung angewendet war, verdichtete Flüssigkeit ergab 68,70 pC. C und 11,31 H.

Der Oenanthylalkohol scheint mir genügend characterisirt zu sein *1*) durch die Elementarzusammensetzung, *2*) durch die Dampfdichte, *3*) durch die Eigenschaft, bei Einwirkung von Alkalien unter Wasserstoffentwickelung önanthylsaures Salz zu geben, und *4*) durch die Zusammensetzung der von ihm mit Essigsäure gebildeten Aetherart.

Ueber Morin und Quercetin;

von *H. Hlasiwetz.*

Seit meinen ersten Arbeiten über das Quercitrin habe ich eine Anzahl zerstreuter Beobachtungen gesammelt, die mir eine Beziehung zwischen mehreren solcher, auch als gelbe Farbstoffe benutzten Körpern immer wahrscheinlicher machten.

Als erstes Resultat einer umfassenderen Untersuchung, zu der ich mich mit den Herren Dr. Pfaundler und v. Gilm verbunden habe, theile ich vorläufig mit, dafs in der That ein Zusammenhang besteht zwischen dem Morin und dem Quercetin.

Der krystallinische, nach bekannten Methoden gereinigte Absatz aus dem Gelbholzdecoct liefert nämlich, wenn man ihn in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, als eines der Producte der Reaction eine ansehnliche Menge *Phloroglucin*, neben einem zweiten Körper, der gewisse Farbenerscheinungen bedingt, über den jedoch die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Ich würde diese Thatsache erst später im Zusammenhange mit anderen erörtert haben, hätte sich nicht vor Kurzem eine Discussion zwischen Delffs und Wagner über das Morin erhoben *), und schiene es mir nicht, dafs dieselbe eine Basis der Formulirung des Morins, die Delffs zuletzt wieder versucht hat, abzugeben bestimmt sei.

Dasselbe Verfahren auf das Quercetin angewendet liefert in kurzer Zeit die ganze Menge des aus demselben überhaupt darstellbaren Phloroglucins, und die Leichtigkeit, mit

---

*) Chem. Centralblatt 1862, S. 284 u. 399.

der diese Spaltung vor sich geht, ist in hohem Grade bemerkenswerth.

Ich hatte früher mitgetheilt, dafs nur schmelzende Alkalien das Quercetin spalten, und diese Beobachtung fand ich in zahlreichen späteren Versuchen bestätigt — nicht sehr zu meiner Freude, da ich immer nach einer besseren Methode für die Darstellung der Quercetinsäure suchte, und die Ausbeute nach dieser eine sehr geringe ist.

Verbindet man aber mit der Einwirkung des Alkali's die des nascirenden Wasserstoffs, so erfolgt die Zersetzung leicht schon bei der Siedehitze der Flüssigkeit, und das damals beschriebene intermediäre Product *) wird ganz vermieden. Allein was nun neben dem Phloroglucin entsteht, ist nicht Quercetinsäure, sondern ein ganz neuer, im reinsten Zustande, wie es scheint, ganz ungefärbter Körper, aus dem wahrscheinlich die Quercetinsäure erst in Folge einer secundären Reaction entsteht **).

Ich hebe hervor, dafs derselbe von dem Zersetzungsproduct, welches zuletzt Prof. Stein als aus der Einwirkung des Natriumamalgams auf Quercetin hervorgehend unter dem Namen *Paracarthamin* beschrieb, durchaus verschieden ist, und werde ihn mit Nächstem ausführlich characterisiren. Alle, von mir und Anderen für das Quercetin und Quercitrin aufgestellten Formeln sind so lange in Frage gestellt, bis das Studium dieses Körpers beendigt ist.

Innsbruck, den 1. November 1862.

---

*) Diese Annalen CXII, 102.

**) Chem. Centralblatt 1862, S. 376.

Berichtigung.

Bd. CXXIII, S. 271 ist nach einer im *Institut* 1862, 36 enthaltenen Mittheilung über Versuche von Andrews über die Wirkung starken Drucks und niedriger Temperatur auf die s. g. permanenten Gase angegeben : „Die Volumverminderung war der angewendeten Druckkraft merklich proportional, bis die Gase auf $^1/_{300}$ o. $^1/_{350}$ ihres Volums comprimirt waren; *bei noch stärkerer Compression fand etwas stärkere Volumverminderung, als die nach dem Druck zu erwartende, statt*" (das *Institut* hatte : *à partir de ce point, la diminution du volume devenait un peu plus forte que ne l'exigeait la pression correspondante*). Eine wohl authentischere Mittheilung über die Andrews'schen Versuche in den *Chemical News* IV, 158 sagt hingegen, dafs die untersuchten Gase, wenn auf $^1/_{300}$ bis $^1/_{350}$ ihres Volumes comprimirt, durch noch stärkeren Druck nur noch wenig weiter comprimirbar waren : *The amount of contraction was nearly proportional to the force employed, till the gases were reduced to from about $^1/_{300}$th to $^1/_{350}$th of their volume; but, beyond that point, the underwent little further diminution of volume from increase of pressure.*

Register

über

Band CXXI, CXXII, CXXIII und CXXIV (der neuen Reihe Band XLV, XLVI, XLVII u. XLVIII) und des II. Supplementbandes 1. Heft

oder

Jahrgang 1862 der Annalen.

Sachregister.

A.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Autorenregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

K.

L.

M.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Ausgegeben den 11. December 1862.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

Pharmacie, CXXIV Bd., Tafel I.

Fig. 7.

Fig. 8.

B

C

a

b

A

Fig. 6.

D

E.

D.